

SÉRIE A. N° 940

N° D'ORDRE :

1764

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} N. DEMASSIEUX

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE LE CHLORURE ET
L'IODURE DE PLOMB ET QUELQUES CHLORURES
ET IODURES ALCALINS EN SOLUTION AQUEUSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 juin 1923 devant la Commission d'examen

MM. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*
AUGER. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1923

SÉRIE A. N° 940

N° D'ORDRE :

1764

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} N. DEMASSIEUX

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE LE CHLORURE ET
L'IODURE DE PLOMB ET QUELQUES CHLORURES
ET IODURES ALCALINS EN SOLUTION AQUEUSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le / 2 juin 1923 devant la Commission d'examen

MM. URBAIN..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*
AUGER..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
 } VÉLAIN.
 } BOUSSINESQ.
 } G. PRUVOT.

	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
<i>Professeurs</i>	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géologie région.
	DANGEARD.....	Botanique (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	N.....	Anatomie et physiologie comparées.
	N.....	Botanique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.

Secrétaire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE

MONSIEUR L. OUVRARD

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. URBAIN

*Témoignage de ma profonde
reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE ENTRE LE CHLORURE ET L'IODURE DE PLOMB ET QUELQUES CHLORURES ET IODURES ALCALINS EN SOLUTION AQUEUSE

Par Mme N. DEMASSIEUX

INTRODUCTION

Cette étude sur l'équilibre entre les sels halogènes de plomb et des métaux alcalins avait été commencée dans le laboratoire de M. L. Ouvrard qui, jusqu'à la veille de sa mort, ne cessa de me prodiguer ses conseils. M. H. Le Chatelier, qui m'a toujours témoigné la plus grande bienveillance, a bien voulu me guider au début de ce travail, et je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude. Durant la guerre j'ai dû abandonner mes expériences; elles ont été reprises ensuite sous la direction de M. G. Urbain, qui présida à leur achèvement. Qu'il veuille bien accepter le témoignage de toute ma reconnaissance. Enfin, je ne saurais oublier M. V. Auger, qui ne m'a ménagé ni ses conseils, ni ses encouragements.

CHAPITRE PREMIER

De multiples combinaisons doubles d'halogénures de plomb et d'halogénures alcalins ont été décrites par divers auteurs. Malgré la publication de nombreux et sérieux travaux, un certain désaccord régnait, concernant la composition de ces sels doubles, et même l'existence de certains d'entre eux. Il m'a semblé intéressant de préciser les conditions de leur formation, et de déterminer à nouveau leur composition et leurs propriétés.

Pour ce faire, je me suis adressée à la méthode bien connue des solubilités qui a été appliquée avec succès dans des cas analogues par de nombreux chercheurs, en particulier par Vant'hoff et Roseboom.

Pour l'étude de la solubilité du chlorure et de l'iodure de plomb dans les chlorures de potassium, sodium, ammonium, lithium et les iodures de potassium et d'ammonium, j'ai mis en présence d'un volume d'eau connu des quantités déterminées d'un sel halogéné de plomb et d'un sel halogéné alcalin, dans des proportions telles que la solution reste toujours saturée, tout au moins par rapport à l'un des sels. Le dépôt était finalement constitué soit par un halogénure de plomb, soit par un halogénure alcalin, soit par un sel double résultant de l'union des deux précédents, soit, aux points singuliers, par un mélange de deux des sels. La méthode consiste à faire varier les concentrations, de zéro à l'infini, d'abord de l'un des deux sels composants en présence d'un excès de l'autre, puis de celui-ci en présence d'un excès du premier. On obtient de cette manière, à une température fixée, une série de points déterminés, que l'on réunit sur un diagramme par une courbe dont les points singuliers renseignent sur le nombre des composés définis qui se trou-

vent en équilibre avec la solution, chacun d'eux possédant une solubilité qui lui est propre. Pour chacun des points de la courbe, la solution et le dépôt solide correspondant sont analysés.

Quand la concentration de la solution devient telle qu'un deuxième composé apparaît, le point correspondant est « un point invariant », résultant de l'intersection de deux branches de courbes de solubilité appartenant à deux des composés en question. Ce point reste fixe tant qu'il se trouve dans le dépôt solide deux sels définis en présence l'un de l'autre.

Guidée par cette loi, qui s'est toujours trouvée vérifiée, aux erreurs expérimentales près, j'opérais d'abord avec un excès de l'un et de l'autre sel. Alors la composition de la liqueur restait constante bien que le dépôt eut une composition variable, car l'excès de l'un des deux sels diminuait d'une expérience à l'autre. Lorsque la composition de la liqueur variait alors que celle du dépôt restait fixe, j'obtenais la courbe de solubilité du composé bien défini formant alors la phase solide. Ces systèmes admettent trois constituants : les deux sels employés et l'eau. La loi des phases s'exprime par la relation :

$$\begin{aligned} \nu &= n + 2 - \varphi \\ n &= 3. \end{aligned}$$

Dans tous les cas il y a une phase liquide et une phase vapeur. Suivant les courbes de solubilité, il n'y a qu'une phase solide :

$$\begin{aligned} \varphi &= 3 \\ \nu &= 2. \end{aligned}$$

Aux points singuliers où deux courbes de solubilité se coupent, il y a deux phases solides :

$$\begin{aligned} \varphi &= 4 \\ \nu &= 1. \end{aligned}$$

Ces points jouissent donc, *tant que la température est maintenue invariable*, des propriétés de points invariants. Mais le lieu de ces points est une courbe de monovariance, alors que la température joue le rôle de variable.

Appareils. — Pour réaliser expérimentalement cette étude je me suis servi de différents appareils que j'ai dû bien souvent modifier suivant les conditions où j'ai opéré. Ainsi, à la température ordinaire les solutions étaient mises dans des flacons de 500 cm³ environ, bouchés à l'émeri. Les solubilités du chlorure et de l'iodure de plomb sont assez faibles dans l'eau aux environs de 20°. Pour accélérer l'établissement de l'équilibre une agitation énergique est nécessaire. Je la réalisais avec un agitateur construit de la manière suivante : sur un axe horizontal, supporté par un pied vissé sur une planche, sont fixés de part et d'autre : 1° une roue, munie d'une gorge où passe une courroie de transmission ; 2° l'appareil qui supporte les flacons à agiter. Un axe aboutit à deux traverses percées chacune de deux trous symétriquement placés. Dans ces ouvertures sont engagées deux tiges qu'on peut immobiliser par un écrou. A l'une de ces tiges est fixée une plateforme constituée par un disque métallique muni d'un rebord. La tige opposée supporte une capsule métallique. Le flacon contenant la solution à agiter est calé entre ces deux supports. Des feutres suffisamment épais et convenablement disposés servent à éviter les chocs. L'agitateur est mis en mouvement par un petit moteur électrique. Un rhéostat permet de régler la vitesse de rotation. Le tout était installé dans la cave la plus profonde du laboratoire, où la température reste pratiquement constante pendant un temps suffisant pour que toute une série d'expériences puisse être réalisée malgré les variations de la température extérieure.

Pour opérer à 50° je me suis servi d'une étuve de grandes dimensions munie d'un régulateur bimétallique. Les plus fortes variations de température que j'ai observées ne dépass-

saient pas un demi-degré. Les solutions à étudier étaient mises dans des flacons de 500 cm³ bouchés à l'émeri ; ils étaient agités à la main plusieurs fois par jour. Dans ces conditions, l'équilibre est atteint en 12 heures environ, comme je m'en suis assuré à plusieurs reprises. Malgré cette remarque j'ai toujours laissé les flacons dans l'étuve pendant plusieurs jours en les agitant le plus souvent possible. Dans le cas de fortes variations de solubilité, les solutions ont été maintenues d'abord pendant plusieurs heures et à plusieurs reprises à une température supérieure à 75°-80° avant de les maintenir à 50° de manière que l'équilibre s'établisse à partir d'une solution plus chaude et par conséquent plus riche en corps à étudier, dont elle abandonne l'excès par cristallisation. J'ai d'ailleurs trouvé des avantages à cette manière d'opérer : on obtient souvent des cristaux plus gros que quand on part d'une solution froide et qu'on la porte à 50°.

Pour réaliser les expériences à la température de 100°, j'ai employé un grand récipient d'une vingtaine de litres de capacité, rempli d'eau bouillante. Pour éviter une trop grande évaporation, ce thermostat était muni d'un couvercle et les pertes d'eau étaient compensées par un dispositif à niveau constant. Tout ce système était chauffé par un groupe de becs Bunsen. Les flacons, fermés avec des bouchons de caoutchouc, étaient suspendus dans ce thermostat de façon que l'eau en ébullition arrive au col.

Ces flacons étaient agités à la main le plus souvent possible et sans les sortir du bain. L'équilibre était établi au bout de deux heures environ de chauffage, comme je l'ai vérifié par les dosages des solutions après des temps variables de séjour dans le thermostat. Toutefois pour être sûre que la solubilité maximum était atteinte, j'ai maintenu les solutions à la température de 100° pendant 8 heures et quelquefois plus longtemps. Dans les cas où je pouvais craindre que la dissolution des sels de plomb ne se fit pas assez rapi-

dement, malgré l'agitation, en partant d'une solution froide plongée dans le bain d'eau bouillante, je partais d'une solution que je portais préalablement à l'ébullition, sa température étant supérieure à 100° . A cet effet je me servais d'un ballon de 250 cm^3 environ où je mettais les quantités de sels et d'eau nécessaires; le tout était chauffé à l'ébullition. En vue d'éviter les pertes en eau par évaporation pendant l'ébullition de la solution et par suite le changement de la concentration, le ballon était muni d'un réfrigérant ascendant. Après avoir maintenu l'ébullition pendant 1 à 2 heures le ballon contenant la solution ainsi traitée était plongé pendant plusieurs heures dans le bain-marie à 100° . C'est par cette méthode que j'ai obtenu les plus belles cristallisations de sels doubles, les cristaux pouvant atteindre quelques millimètres.

Prélèvement des solutions. — Les prélèvements des liquides ont été faits à l'aide d'une pipette de 10 cm^3 spécialement modifiée sur le modèle courant. Aux températures de 50° et 100° , pour éviter la cristallisation partielle du liquide prélevé qui se produisait au contact des parois de la pipette, j'ai toujours portée celle-ci préalablement à une température légèrement supérieure à celle de la solution à étudier; à cet effet je laissais séjourner assez longtemps la pipette dans une étuve. Quelquefois même, dans les cas où il s'agissait de solutions très concentrées qui se prennent en masse par le moindre abaissement de température, je protégeais les parois de la pipette par un manchon de toile d'amiante.

Prélèvement des cristaux. — Tous les sels doubles que j'ai eu à étudier sont décomposables par l'eau, fut-elle refroidie à zéro degré. Les lavages à l'eau m'étaient donc interdits. Pour le nettoyage des cristaux, j'ai employé la méthode d'essorage. A la température ordinaire, je filtrais la solution à la trompe et, après l'élimination aussi complète que possible des eaux-mères, les cristaux étaient rapidement essorés entre des feuilles de papier-filtre, d'abord avec la

main, finalement avec la presse. En changeant le papier tant qu'il apparaît humide, on arrive à extraire pratiquement tout le liquide. L'erreur due à la présence de traces d'eau-mère est insignifiante, comme je l'ai vérifié en mettant des paillettes de mica, de dimensions semblables à celles des cristaux, en contact avec les solutions expérimentées. Après les essorages réalisés dans les conditions décrites plus haut, la quantité de sels retenue était négligeable, même dans le cas de solutions très concentrées.

Pour isoler les cristaux à des températures supérieures (50° et 100°), j'ai employé un large tube d'essais qui portait à mi-hauteur une toile métallique de platine à fines mailles ; ce double fond était modelé en forme de panier, que je pouvais retirer de l'éprouvette à l'aide de trois fils de platine qui le supportaient. Les cristaux, avec un peu de solution, étaient jetés sur le fond métallique percé. De fortes secousses imprimées à l'appareil permettaient de faire tomber au fond du tube presque tout le liquide. Pour que la solution ne précipite pas pendant ces opérations, l'appareil était maintenu à la température de l'expérience. Ce procédé présentait l'avantage de ne retenir que les plus gros cristaux, les fins traversant généralement le fond perforé. Il s'agissait ensuite d'éliminer les petites quantités d'eau-mère adhérente aux cristaux. A cet effet ceux-ci étaient sortis de l'éprouvette avec la toile métallique et jetés sur des feuilles de papier-filtre préalablement chauffées dans une étuve à une température légèrement supérieure à celle de l'extérieur. J'essorais le plus rapidement possible les cristaux sur le papier-filtre chaud d'abord à la main, ensuite à la presse. Presque toujours l'erreur résultant de la présence d'une trace d'eau-mère était faible, sauf dans le cas d'un dérivé de chlorure de plomb et de chlorure d'ammonium, qui m'imposa de modifier le mode opératoire.

Ce sel double $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ apparaissait au-dessus de 80° dans des solutions presque complètement saturées de

chlorure d'ammonium. Malgré toutes les précautions prises pour opérer très rapidement à la plus haute température possible, les cristaux renfermaient presque toujours un excès non négligeable de chlorure d'ammonium, ou du sel 2PbCl_2 , NH_4Cl , dont on pouvait constater la présence par l'examen microscopique.

Méthodes analytiques. — Le plomb, aussi bien dans les solutions que dans les cristaux, a été dosé gravimétriquement presque toujours à l'état de chromate de plomb en prenant les précautions d'usage. Le dosage sous forme de sulfate, plus généralement employé, a dû être écarté dans la plupart des cas. En effet les sulfates de potassium et d'ammonium forment un sel double avec le sulfate de plomb, sel blanc, ressemblant à ce dernier à tel point que sous le microscope je ne pouvais distinguer si j'avais affaire à du sulfate de plomb pur ou son mélange, avec son sel double. Ce produit est difficilement décomposable par l'eau surtout lorsqu'il est à base de sulfate de potassium. M. Barre⁽¹⁾ a fait la même remarque. Aucun traité d'analyse ne fait, à ma connaissance, mention de cette difficulté analytique. Avant M. Barre, E. Becquerel⁽²⁾, Ditte⁽³⁾, Belton⁽⁴⁾ ont signalé l'existence du sulfate double de plomb et de potassium, Wöhler et Litton⁽⁵⁾ et ensuite Ditte⁽³⁾ celle du sulfate double de plomb et d'ammonium, mais ces auteurs n'ont pas traité de l'application de ce phénomène à la pratique des dosages. M. Barre a déterminé le champ d'existence de ces sulfates doubles et indiqué d'après cela les conditions exac-

(1) BARRE. Contribution à l'étude de sels doubles formés par les sulfates peu solubles et les sulfates alcalins. *Thèse de doctorat*, 1910.

(2) BECQUEREL. *C. R.*, 63, 1, 1866.

(3) DITTE. *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XIV, p. 190, 1878.

(4) BELTON. *Chemical News*, t. XCI, p. 191, 1905.

(5) WÖHLER et LITTON. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIII, p. 126, 1842.

tes de dosage du plomb dans de tels cas. Comme il fallait faire digérer le sulfate de plomb avec une certaine quantité d'eau pendant assez longtemps, le dosage du plomb à l'état de sulfate ne présentait ni l'avantage de la rapidité, ni celle de la sécurité. Mes observations sur l'impossibilité des dosages de plomb à l'état de sulfate en présence de sels de potassium viennent d'être confirmées par l'étude de M. Winkler ⁽¹⁾. La surcharge du sulfate de plomb brut précipité dans ces conditions est considérable; même en présence de petites quantités de sel de potassium, et cet analyste recommande, dans ce cas de précipiter tout d'abord le plomb à l'état de sulfure. Pour éviter cette opération, même dans l'étude du système $PbI^2 - KI$, j'ai dosé le plomb à l'état de chromate. A cet effet, je commençais par transformer en chlorures le mélange d'iodure de plomb et de potassium dont la solution, évaporée presque à sec, était ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré en présence d'eau de chlore, et chauffée doucement. De cette manière, en mettant au besoin de nouvelles quantités de l'acide chlorhydrique et d'eau de chlore, on arrivait à éliminer l'iode et à transformer le tout en chlorures après quelques heures. Dans la suite j'ai trouvé préférable de transformer l'iodure de plomb en nitrate en attaquant les solutions à étudier par l'acide nitrique étendu et en chauffant au bain-marie. On arrive ainsi à chasser facilement l'iode; le plomb, qui se trouve alors à l'état de nitrate peut être dosé sous forme de chromate.

Le potassium et le sodium ont été dosés à l'état de chlorures, après l'élimination du plomb par l'hydrogène sulfuré, en suivant les précautions indiquées en pareil cas. Cette méthode est à la fois exacte et rapide. Elle permet de faire des dosages en série. Le lithium a été dosé à l'état de sulfate

(1) WINKLER. *Zeit. angew. Chem.* t. 35, p. 715, 716; 12. 1922 et t. 35, p. 662, 663; 11. 1922.

dans les liqueurs séparées, par filtration, du sulfate de plomb.

L'ammonium a été déterminé par la méthode de Schloësing.

CHAPITRE II

Equilibre entre le chlorure de plomb et le chlorure de potassium en solution aqueuse.

Les premières indications relatives aux sels doubles formés par le chlorure de plomb et le chlorure de potassium ont été données par Strohecker ⁽¹⁾; toutefois l'auteur ne semble pas avoir établi leur composition.

Berthelot ⁽²⁾ reprit cette étude. En faisant varier les conditions de ses expériences, il n'a pas pu reproduire avec certitude les sels dont parle Strohecker. Le sel isolé par précipitation ou par concentration de la liqueur retenait toujours, dit Berthelot, une quantité de chlorure de potassium notable, quoique inférieure à celle qui constituerait une combinaison définie. Berthelot admet que, sans doute, il s'est trouvé ici en présence d'un sel double dissocié partiellement.

C'est Herty ⁽³⁾, le premier, qui a décrit un sel double bien défini de chlorure de plomb et de chlorure de potassium. Pour le préparer il était parti d'une solution saturée à froid de chlorure de potassium qu'il portait à l'ébullition, et dans laquelle il ajoutait goutte à goutte une solution d'azotate de plomb saturée à la température ordinaire. Herty a vu le chlorure de plomb formé tout d'abord se dissoudre par agitation. Par refroidissement cette solution a laissé déposer des

(1) STROHECKER. *Jahresberichte*, 1869, p. 282.

(2) BERTHELOT. *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. XXIX, p. 293, 1883.

(3) HERTY. *Americ. Chem. Journal*, 14, 125, 1892.

aiguilles blanches, bien cristallisées, auxquelles il a donné la formule $\text{PbCl}^2, \text{KCl}$.

Bien que les résultats analytiques obtenus par Herty soient légèrement inférieurs — de 1 o/o environ — à ceux qu'exige la formule qu'il a adoptée, il considère ce sel comme anhydre. Il avait cependant observé que ce sel double décrépité quand on le chauffe vers 200^0 .

La question de ces sels doubles était donc loin d'être éclaircie, car Berthelot et Strohecker n'avaient pas pu isoler de composés définis; et Herty, en ayant obtenu un, ne lui attribuait pas sa constitution réelle. L'étude en devait être reprise. Wells ⁽¹⁾ s'est proposé d'élucider la question du nombre possible des chlorures doubles de plomb et de potassium, ainsi que celle de leur composition. En employant des concentrations de chlorure de potassium diverses, mais toujours assez fortes, cet auteur a obtenu de beaux cristaux prismatiques, brillants, de composition $\text{KCl}, \text{PbCl}^2, 1/3 \text{H}^3\text{O}$. Cette eau de cristallisation ne pouvait être éliminée que vers 200^0 . Un autre sel, de composition $2\text{PbCl}^2, \text{KCl}$, qui se formait dans des solutions plus étendues, se présentait en cristaux prismatiques brillants, mais d'apparence très différente du premier sel. Il ne renfermait ni eau de cristallisation, ni eau d'interposition. Wells s'est appuyé sur cette différence de propriétés pour distinguer les deux composés.

Les recherches de Lorenz et Rückstuhl ⁽²⁾ n'ont pas été orientées dans le même sens que celles de Wells. Ces auteurs ont étudié les composés formés par fusion des mélanges de chlorure de plomb et de chlorure de potassium en toutes proportions. L'examen des courbes de fusion, complété par l'étude de la durée de cristallisation eutectique, a mis en évidence l'existence de trois composés : $2\text{PbCl}^2, \text{KCl}$;

(1) WELLS. *Zeitschr. für anorg. Chemie*, 3, 195-210. 1893.

(2) LORENZ et RÜCKSTUHL. *Zeitschr. für anorg. Chemie*, t. LI, p. 72, 1906.

PbCl_2 , 4KCl et PbCl_2 , 2KCl . Le premier de ces corps fond à 430° , le second au-dessus de 480° , en se décomposant avec formation de chlorure de potassium et d'une masse fondue indéterminée. Le troisième corps, PbCl_2 , 2KCl , chauffé au-dessus de 440° , se dédouble en PbCl_2 , 4KCl et une masse fondue, plus riche en chlorure de plomb que le composé lui-même. Donc, dans les mélanges fondus, Lorenz a obtenu un seul sel double correspondant à l'un de ceux qui prennent naissance par voie aqueuse.

Broensted ⁽¹⁾, dans ses recherches sur l'affinité chimique et la double décomposition, a étudié la décomposition du sel PbCl_2 , KCl , $1/3 \text{H}_2\text{O}$ qu'il a mis en présence du chlorure de plomb. Il a obtenu ainsi le composé 2PbCl_2 , KCl et il a construit un diagramme correspondant à ces transformations à 20° .

Les résultats obtenus par les auteurs cités plus haut restaient incomplets. Dans ces recherches, les sels doubles étaient préparés, soit en laissant refroidir des solutions saturées à chaud, soit en laissant cristalliser à la température ordinaire des solutions plus diluées. Il était possible qu'à une température plus élevée, d'autres sels puissent prendre naissance en solution, puisque Lorenz et Rückshühl, par fusion, en avaient signalés qui n'avaient pu être obtenus à partir de solutions maintenues à la température ordinaire ou à son voisinage.

C'est pourquoi j'ai entrepris d'une part l'étude de la solubilité du chlorure de plomb dans des solutions contenant des quantités croissantes de chlorure de potassium, et d'autre part l'étude de la solubilité du chlorure de potassium en présence de quantités variables de chlorure de plomb. Ce dernier cas n'avait encore été l'objet d'aucune recherche. Les expériences ont été réalisées à 14° , 50° et 100° . De la sorte j'ai pu explorer presque tout le domaine d'existence des

(1) BROENSTED. *Zeitschr. f. physik. Chemie*, t. LXXX, pp. 206-234. 1912.

chlorures doubles de plomb et de potassium, et le domaine de ceux que forment les autres chlorures alcalins, en particulier le chlorure d'ammonium.

Equilibres entre le chlorure de plomb, le chlorure de potassium et l'eau à 100°.

1° Phase solide constituée par le chlorure de plomb.

Le chlorure de plomb a toujours été maintenu en excès, alors que les quantités de chlorure de potassium ont varié de zéro jusqu'au nombre correspondant à la saturation. Quand on ajoute dans les solutions saturées de chlorure de plomb des quantités croissantes de chlorure de potassium, la teneur de la solution en chlorure de plomb diminue très rapidement et passe par un minimum très marqué. Pour 5 g. 03 de chlorure de potassium dans 100 g. de solution, celle-ci renferme seulement 1 g. 73 de chlorure de plomb, tandis que 100 g. d'une solution saturée de chlorure de plomb à cette même température en renferment 3 g. 10.

Ensuite, à mesure que la quantité de chlorure de potassium augmente, la solubilité croît, jusqu'à atteindre 2 g. 57 de chlorure de plomb pour 10 g. 50 de chlorure de potassium, point où les deux phases solides — PbCl_2 et 2PbCl_2 , KCl — se trouvent en présence. A partir de ce point anguleux, la solubilité du sel double précédent peut être étudiée. Là aussi on observe un minimum, mais beaucoup moins prononcé que dans le cas précédent. 100 g. de solution contiennent 2 g. 34 de chlorure de plomb pour 13 g. 23 de chlorure de potassium. Puis la courbe de solubilité monte rapidement. Le deuxième point anguleux est caractérisé par une teneur de 5 g. en chlorure de plomb et de 27 g. 36 en chlorure de potassium, alors que le dépôt solide est un mélange des deux sels doubles — 2PbCl_2 , KCl et PbCl_2 , KCl , $1/3 \text{H}_2\text{O}$. La troisième branche de courbe correspond à la

solubilité du deuxième sel double — PbCl_2 , KCl , $\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$. Cette courbe, contrairement aux précédentes, ne présente qu'un faible minimum. Elle atteint le troisième point anguleux lorsque 100 g. de solution renferment 6 g. de chlorure de plomb et 35 g. 4 de chlorure de potassium. Le sel double PbCl_2 , KCl , $\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ et le chlorure de potassium constituent les deux phases solides.

2° Phase solide. Chlorure de potassium.

Le chlorure de potassium mis en excès formant la phase solide, j'ai fait varier la quantité de chlorure de plomb dans la solution. La présence du sel de plomb n'influe presque pas sur la solubilité du chlorure de potassium : celle-ci diminue seulement de 0 g. 31 pour 100 g. de la solution quand les deux sels — KCl et PbCl_2 , KCl $\frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ sont simultanément dans la phase solide. La courbe de solubilité obtenue peut presque être confondue avec une droite. Les examens et les analyses des dépôts solides ont montré qu'il n'y avait alors aucune combinaison entre les constituants.

Les expériences précédentes sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Température 100°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	KCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
3,10	0	1	PbCl ²
2,28	0,94	1	PbCl ²
2,27	1,03	1	PbCl ²
1,74	3,06	1	PbCl ²
1,80	3,92	1	PbCl ²
1,73	5,03	1	PbCl ²
1,75	5,25	1	PbCl ²
1,84	5,91	1	PbCl ²
1,85	6,17	1	PbCl ²
1,87	7,09	1	PbCl ²
2,01	8,09	1	PbCl ²
1,92	8,88	1	PbCl ²
2,10	9,33	1	PbCl ²
2,47	10,04	1	PbCl ²
2,53	10,49	1	PbCl ²
2,57	10,50	2	PbCl ² + 2 PbCl ² , KCl
2,55	10,52	2	
2,45	10,76	2	
2,57	10,92	2	
2,58	10,93	2	
2,40	11,08	1	2 PbCl ² , KCl
2,39	11,15	1	2 PbCl ² , KCl
2,43	11,21	1	2 PbCl ² , KCl
2,36	11,48	1	2 PbCl ² , KCl
2,48	11,88	1	2 PbCl ² , KCl
2,50	11,93	1	2 PbCl ² , KCl
2,36	12,33	1	2 PbCl ² , KCl
2,38	12,32	1	2 PbCl ² , KCl
2,34	13,23	1	2 PbCl ² , KCl
2,40	13,47	1	2 PbCl ² , KCl
2,37	13,78	1	2 PbCl ² , KCl
2,34	14,73	1	2 PbCl ² , KCl
2,52	15,49	1	2 PbCl ² , KCl
2,43	16,30	1	2 PbCl ² , KCl
2,80	20,09	1	2 PbCl ² , KCl
2,80	20,20	1	2 PbCl ² , KCl
3,18	22,75	1	2 PbCl ² , KCl
3,25	22,89	1	2 PbCl ² , KCl
3,76	24,19	1	2 PbCl ² , KCl
3,63	24,3	1	2 PbCl ² , KCl
3,88	24,88	1	2 PbCl ² , KCl
3,92	25,26	1	2 PbCl ² , KCl
4,02	25,54	1	2 PbCl ² , KCl

TABLEAU I (Suite)

Température 100°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	KCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
4,05	25,75	1	2 PbCl ² , KCl
4,72	26,48	1	2 PbCl ² , KCl
4,86	26,95	1	2 PbCl ² , KCl
5,00	27,36	2	2 PbCl ² , KCl + PbCl ² , KCl, 1/2 H ² O
4,92	27,97	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
4,90	28,57	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
5,06	29,33	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
5,05	30,00	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
5,26	30,89	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
5,30	31,28	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
5,72	33,64	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
6,00	35,35	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
6,008	35,41	2	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
2,28	35,07	1	KCl
1,38	35,27	1	KCl
0,45	35,53	1	KCl
0	35,5	1	KCl

J'ai traduit l'ensemble de ces expériences graphiquement

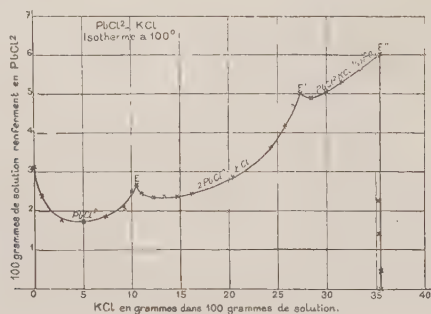


Fig. 1.

en portant en ordonnées la quantité en grammes de chlorure de plomb et en abscisses la quantité en grammes de chlo-

rure de potassium contenue dans 100 g. de solution. L'allure de cette isotherme à 100°, indique bien la formation de deux sels doubles.

Equilibre entre le chlorure de plomb, le chlorure de potassium et l'eau à 50°.

Les expériences faites à 50° ont donné lieu à des phénomènes analogues aux précédents.

1° *Phase solide est constituée par le chlorure de plomb.* — Quand on cherche à obtenir la partie de l'isotherme à 50° suivant laquelle le chlorure de plomb forme la phase solide, on observe une chute brusque de la teneur en chlorure de plomb à mesure qu'on introduit dans la solution du chlorure de potassium. Cette teneur varie de 1 g. 75 à 0 g. 50 de chlorure de plomb pour 3 g. 48 de chlorure de potassium dans 100 g. de solution. Après ce minimum, la courbe se relève légèrement pour atteindre le premier point singulier que caractérise la composition de la solution : 0 g. 60 de chlorure de plomb et 6 g. 46 de chlorure de potassium, et les deux phases solides, chlorure de plomb et sel double 2PbCl_2 , KCl. Ensuite, on obtient la courbe de solubilité de ce sel double. Le deuxième point singulier correspond à des teneurs de 0 g. 94 de chlorure de plomb et de 23 g. 60 de chlorure de potassium dans la liqueur, où apparaît comme nouvelle phase solide le deuxième sel double PbCl_2 , KCl, $1/3 \text{H}_2\text{O}$. De nouvelles additions de chlorure de potassium dans la liqueur permettent de suivre la courbe de solubilité du sel double PbCl_2 , KCl, $1/3 \text{H}_2\text{O}$ jusqu'à ce que dans le dépôt solide apparaisse un excès de chlorure de potassium. 100 g. de solution renferment alors 1 g. 50 de chlorure de plomb et 31 g. 24 de chlorure de potassium.

2° *Phase solide. Chlorure de potassium.* — Quand, à 50°, on ajoute du chlorure de plomb dans des solutions saturées de chlorure de potassium, on n'obtient aucune combinaison, conformément à ce qui a lieu à 100°.

La courbe de solubilité du chlorure de potassium est représentée approximativement par une droite.

J'ai réuni les résultats d'expérience dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II

Température à 50°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	KCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
1,75	0	1	PbCl ²
0,77	1,40	1	PbCl ²
0,62	2,36	1	PbCl ²
0,50	3,48	1	PbCl ²
0,57	4,82	1	PbCl ²
0,58	5,91	1	PbCl ²
0,58	6,24	1	PbCl ²
0,58	6,39	2	PbCl ² + 2 PbCl ² , KCl
0,60	6,46	2	
0,55	6,53	2	2 PbCl ² , KCl
0,57	6,94	1	
0,55	8,92	1	2 PbCl ² , KCl
0,48	10,43	1	2 PbCl ² , KCl
0,50	11,26	1	2 PbCl ² , KCl
0,48	11,77	1	2 PbCl ² , KCl
0,50	12,83	1	2 PbCl ² , KCl
0,63	17,05	1	2 PbCl ² , KCl
0,68	20,17	1	2 PbCl ² , KCl
0,78	21,64	1	2 PbCl ² , KCl
0,86	21,69	1	2 PbCl ² , KCl
0,87	22,43	1	2 PbCl ² , KCl
0,90	22,53	1	2 PbCl ² , KCl
0,98	22,86	1	2 PbCl ² , KCl
0,92	23,32	1	2 PbCl ² , KCl
0,94	23,60	2	2 PbCl ² , KCl + PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,93	24,23	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,97	25,57	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
1,15	27,89	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
1,18	29,22	1	PbCl ² , KCl, 1/2 H ² O
1,30	30,77	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
1,50	31,24	2	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O + KCl
0,28	31,05	1	KCl
0	31,07	1	KCl

L'isotherme à 50° se déduit de ces mesures. Elle montre clairement la formation des deux sels doubles.

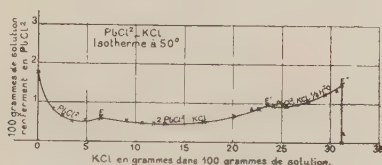


Fig. 2.

Etude de l'équilibre entre le chlorure de plomb, le chlorure de potassium et l'eau à 14° .

En opérant à 14° , j'ai obtenu exactement les mêmes phases solides que dans les expériences précédentes. D'abord du chlorure de plomb, jusqu'à ce que 100 g. de liqueur contiennent 3 g. 79 de chlorure de potassium pour 0 g. 15 de chlorure de plomb. Ensuite, le premier sel double 2PbCl_2 , KCl dont le domaine s'étend de ce point jusqu'à celui que caractérisent 16 g. 83 de chlorure de potassium et 0 g. 12 de chlorure de plomb pour 100 g. de solution, point où apparaît le deuxième composé PbCl_2 , KCl , $1/3 \text{H}_2\text{O}$. Le domaine de ce sel s'étend de ce point jusqu'à celui que caractérise l'apparition du chlorure de potassium comme nouvelle phase solide, et auquel correspond 24 g. 61 de sel de potassium et 0 g. 20 de chlorure de plomb pour 100 g. de solution.

La courbe de solubilité du chlorure de potassium en présence de PbCl_2 est alors une droite joignant les points définis, l'un par 24 g. 61 de chlorure de potassium pour 0 g. 20 de chlorure de plomb et l'autre par 24 g. 52 de chlorure de potassium, solubilité de ce sel dans l'eau pure à cette température.

TABLEAU III

Température 14°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	KCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
0,91	0	1	PbCl ²
0,18	1,37	1	PbCl ²
0,14	2,44	1	PbCl ²
0,13	3,43	1	PbCl ²
0,15	3,79	2	PbCl ² , + 2 PbCl ² , KCl
0,13	4,00	1	2 PbCl ² , KCl
0,08	4,70	1	2 PbCl ² , KCl
0,08	12,75	1	2 PbCl ² , KCl
0,10	15,65	1	2 PbCl ² , KCl
0,11	15,87	1	2 PbCl ² , KCl
0,11	16,26	1	2 PbCl ² , KCl
0,12	16,83	2	2 PbCl ² , KCl + PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,13	17,57	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,14	18,01	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,13	18,20	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,14	18,64	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,15	18,91	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,15	18,97	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,16	22,09	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,17	22,45	1	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O
0,20	24,61	2	PbCl ² , KCl, 1/3 H ² O + KCl
0	24,52	1	KCl

Ces résultats sont exprimés par la courbe qui montre très

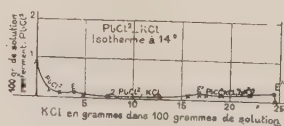


Fig. 3.

nettement, même à la température ordinaire, la formation de deux sels doubles.

Les acides et les bases le décomposent.

Le sel PbCl_2 , KCl , $1/3\text{H}_2\text{O}$ forme aussi de très beaux cristaux. Quand on le chauffe, il perd son eau, mais seulement au-dessus de 200° . L'eau, même froide, ternit les cristaux. Les acides et les bases le décomposent également. J'ai pu établir les champs d'existence de ces deux sels depuis 14° jusqu'à 100° .

En échelonnant les trois isothermes suivant un axe des températures, on obtient la surface de solubilité des sels précédents.

Au cours de cette étude des équilibres entre les chlorures de plomb et de potassium et l'eau, j'ai expérimentalement insisté sur la fixité des points singuliers. On a vu en effet que dans de semblables systèmes en équilibre à de tels points la concentration de la liqueur ne doit pas changer quand on ajoute soit l'un, soit l'autre des deux constituants. Toute quantité nouvellement introduite d'un des sels doit se retrouver inchangée dans le dépôt solide.

Composition initiale de la solution ramenée à 100 grammes d'eau			Composition pour 100 grammes de solution		Composition du dépôt solide global	
14°	KCl	PbCl_2	KCl	PbCl_2	PbCl_2	KCl
	4	3	3,43	0,13	99,43	0,52
	4,25	3	3,79	0,15	97,84	2,10
	4,5	3	4	0,13	88,69	11
	4,5	3	4,11	0,14	88,27	11,73
	5	3	4,69	0,08	88,16	11,84
50°	6,5	2,5	6,24	0,58	99,44	0,66
	7	5	6,53	0,55	96,86	3,10
	6,75	2,5	6,94	0,57	90,00	9,89
	7	2,5	6,96	0,60	88,52	11,5
100°	11	10	10,04	2,47	99,66	0,34
	12	20	10,90	2,57	98,27	1,73
	12,5	20	10,72	2,45	96,24	3,75
	11,5	10	10,50	2,53	93,66	6,34
	11,75	10	10,50	2,57	90,93	9,07
	13	10	11,21	2,58	88,44	11,56

Les phases solides, dans ces expériences, étaient constituées par le mélange de chlorure de plomb et du premier sel double PbCl_2 , KCl . Les coordonnées des points singuliers, aux erreurs d'expérience près, restent sans changement. Des introductions nouvelles de sels composants modifient seulement la proportion dans laquelle ils se trouvent dans le dépôt solide.

CHAPITRE III

Equilibres entre le chlorure de plomb, le chlorure d'ammonium et l'eau.

Les premières recherches sur les sels doubles, formés par les chlorures de plomb et d'ammonium sont dues à André ⁽¹⁾. Cet auteur, procédant de diverses manières, a obtenu toute une série de corps. Dans une solution de chlorure d'ammonium, saturée à froid et portée ensuite à l'ébullition, il a dissout du chlorure de plomb; par refroidissement, il s'est déposé un sel bien cristallisé, auquel André attribue la formule 2PbCl_2 , $18\text{AzH}^4\text{Cl}$, $3\text{H}^2\text{O}$.

Employant une solution de chlorure d'ammonium, saturée à chaud (200 g. de NH^4Cl dans 200 cm^3 d'eau), « incorporant » 90 g. environ de chlorure de plomb, il obtenait deux sels doubles, de composition : 2PbCl_2 , $11\text{NH}^4\text{Cl}$, $7\text{H}^2\text{O}$ et 2PbCl_2 , $9\text{NH}^4\text{Cl}$, $5\text{H}^2\text{O}$ cristallisant en lamelles très brillantes à éclat nacré.

En remplaçant le chlorure de plomb par de la litharge, André a préparé les sels suivants : PbCl_2 , $18\text{NH}^4\text{Cl}$, $4\text{H}^2\text{O}$ et PbCl_2 , $10\text{NH}^4\text{Cl}$, H^2O .

En outre, en modifiant les conditions, il a obtenu les composés : PbCl_2 , $6\text{NH}^4\text{Cl}$, H^2O et 2PbCl_2 , NH^4Cl , $3\text{H}^2\text{O}$.

(1) ANDRÉ, *C. R.*, 96, pp. 435 et 1502, 1883.

Les résultats d'André ont été suspectés par Randall ⁽¹⁾, lequel a affirmé que la plupart de ces produits n'étaient en réalité que des mélanges. Les chlorures doubles de plomb et d'ammonium de composition définie, que Randall a examiné microscopiquement, se réduisaient à deux, auxquels cet auteur attribue la formule : 2PbCl^2 , NH^4Cl et PbCl^2 , $2\text{NH}^4\text{Cl}$.

Les faits annoncés par Randall présentaient un certain intérêt à l'époque où ils furent affirmés, parce qu'ils montraient que les sels doubles, formés par les sels d'ammonium et de plomb, étaient analogues à ceux que forme ce dernier métal avec les autres sels alcalins.

Remsen ⁽²⁾ a émis, en s'appuyant sur de très nombreux exemples, la loi suivante qui régirait les rapports moléculaires dans lesquels le « sel haloïde acide » peut s'unir au « sel haloïde basique » : « Quand un haloïde d'un élément métallique se combine avec un haloïde d'un métal alcalin pour former un sel double, le nombre de molécules du sel alcalin qui s'ajoutent à une molécule d'un autre haloïde n'est jamais plus grand, mais est généralement plus petit que le nombre d'atomes halogénés contenus dans ce dernier ». Mais Remsen admettait, en s'appuyant sur les composés décrits par André, que les sels doubles haloïdes à base d'ammonium, ne se soumettaient pas toujours à la règle énoncée plus haut. Remsen expliquait cet écart par le « pouvoir particulier » de l'azote dans ces combinaisons.

En 1897, Fonzes-Diacon ⁽³⁾ reprend l'étude sur les sels haloïdes de plomb et d'ammonium dans le but de démontrer que la loi de Remsen peut être appliquée aux sels doubles ammoniacaux exactement comme aux sels doubles des autres métaux alcalins. En particulier, l'étude de l'action du

(1) RANDALL, *Am. Chem. Journ.*, t. XV, p. 494, 1893.

(2) REMSEN, *Am. Chem. Journ.*, t. XI, p. 291, 1889 et t. XIV, p. 81, 1892.

(3) FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XVIII, p. 346, 1897.

chlorure d'ammonium sur le chlorure de plomb, lui a permis de préparer seulement deux sels doubles. Fonzes-Diacon dissolvait le chlorure de plomb dans une solution chaude de chlorure d'ammonium à 30 o/o. La liqueur obtenue abandonnait, par un lent refroidissement, un dépôt cristallin, lequel, purifié, répondait à la composition $2\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$. Ces cristaux étaient dissociables par l'eau ; ils se dissolvaient dans les acides forts et la potasse.

En partant de solutions de chlorure d'ammonium plus concentrées, 100 o/o, Fonzes-Diacon a préparé un deuxième sel double en lamelles irisées de composition $\text{PbCl}_2, 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Les réactions de l'eau, des acides et des bases sur ce sel étaient analogues à celles du sel précédent.

D'autre part, Wells et Johnston (¹) ont cherché aussi à fixer le nombre des sels doubles formés par les chlorures en question, ainsi que leurs formules exactes. Ces auteurs disent avoir obtenu d'abord le sel du type 1 : 1, en portant 25 g. de chlorure de plomb dans 700 cm³ de solution de chlorure d'ammonium presque saturée à chaud. Par refroidissement, ils ont vu se former des cristaux incolores, prismatiques. Wells et Johnston ont obtenu les mêmes cristaux en employant 5 g. d'oxyde de plomb PbO pour 200 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium voisine de la saturation et bouillante. Les cristaux obtenus étaient débarrassés des eaux-mères par compression entre des feuilles de papier-filtre. Les analyses ont conduit les auteurs à admettre la formule $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbCl}_2, 1/3\text{H}_2\text{O}$. Si on s'écartait des conditions spécifiées on obtenait un autre composé : le sel double $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{PbCl}_2, 1/3\text{H}_2\text{O}$ lequel ne se forme d'après Wells que dans un domaine très restreint de conditions. Dès que la solution est un peu plus diluée, il se forme un sel moins riche en sel ammoniacal, qui cristallise en prismes transparents, probablement ortho-rhombiques. La détermination de la compo-

(¹) WELLS et JOHNSTON, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. IV, p. 117, 1893.

sition de ce sel a donné la formule suivante : NH^4Cl , 2PbCl^2 .

De plus, Wells et Johnston disent avoir obtenu un troisième sel, mais ils ne sont pas sûrs des résultats de leurs analyses. Il s'agissait de paillettes carrées, dont la composition se rapprochait de PbCl^2 , $2\text{NH}^4\text{Cl}$.

Ce n'est que beaucoup plus tard que Foot et Lévy ⁽¹⁾ ont entrepris l'étude de la variation de la solubilité du chlorure de plomb dans les solutions de concentration variable de chlorure d'ammonium à 25°. D'après l'analyse des solutions et des phases solides, ils ont conclu à l'existence du sel double 2PbCl^2 , NH^4Cl . De plus, ils ont admis la possibilité de formation d'un autre sel 5PbCl^2 , $3\text{NH}^4\text{Cl}$. Foot et Lévy ont aussi cherché à reproduire le sel double PbCl^2 , $2\text{NH}^4\text{Cl}$ signalé par Randall, mais les analyses des produits obtenus n'étaient pas probantes et les mesures faites au dilatomètre, dans l'intervalle de 0° à 70°, n'ont enregistré aucun changement de volume.

Broensted ⁽²⁾, dans son étude sur l'affinité chimique, s'est servi, comme exemple, de l'équilibre du système chlorure de plomb, chlorure d'ammonium, eau. Il a conclu à l'existence d'un seul sel double 2PbCl^2 , NH^4Cl . Il a mesuré électrométriquement l'affinité des deux sels et en a déduit la chaleur de formation du sel double : 350 calories. Ces différentes recherches mettent en doute les résultats d'André, dont le mode opératoire ne présente pas toutes les garanties désirables qu'assurent les méthodes actuelles. Seul, le composé 2PbCl^2 , NH^4Cl , $3\text{H}^2\text{O}$ a été retrouvé, à l'eau près, par les autres chercheurs. Randall et Fonzes-Diacon ont obtenu deux composés 2PbCl^2 , NH^4Cl et PbCl^2 , $2\text{NH}^4\text{Cl}$, tandis que Wells n'a retrouvé que le premier des sels doubles. Il a obtenu, en outre, le composé PbCl^2 , NH^4Cl , $1/3\text{H}^2\text{O}$ analogue à celui que forme le potassium. Quant aux équi-

(1) FOOT et LÉVY, *Am. Chem. Journ.*, t. XXXVII, pp. 119-123 ; 1, 1907.

(2) BROENSTED, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. LXXVII, pp. 129-144 ; 6, 1911.

libres étudiés par Foot et Lévy, ils paraissent assez incomplètement déterminés. Si'on se sert de leurs données pour établir un diagramme, on constate qu'il est difficile d'en tirer des conclusions relativement au nombre des sels doubles formés dans la solution.

En résumé, presque tous les chercheurs étaient d'accord sur l'existence du premier sel : $2\text{PbCl}^2, \text{NH}^4\text{Cl}$, qui s'obtient à la température ordinaire et en solution étendue. Il n'en était pas de même quand il s'agissait des solutions concentrées. Ni le nombre, ni la composition des sels doubles possibles n'ont été déterminés avec exactitude. On ne savait pas non plus exactement ce qui se passait aux températures supérieures à la température ordinaire 30° .

Pour reprendre une étude d'ensemble, j'ai employé la méthode que j'ai décrite à propos des sels doubles de plomb et de potassium. Les expériences ont encore été faites aux trois températures de 17° , 50° et 100° .

Equilibre du système : chlorure de plomb, chlorure d'ammonium, eau à 100° .

1° *Le chlorure de plomb constitue la phase solide.* L'addition de chlorure d'ammonium dans les solutions saturées de chlorure de plomb produit une diminution brusque de la quantité de chlorure de plomb qui se trouve en solution, exactement comme dans le cas du chlorure de potassium. Cette teneur tombe de 3 g. 10 qui représente la solubilité du chlorure de plomb dans l'eau à 1 g. 75 pour 100 g. de solution quand celle-ci renferme 5 g. 47 de chlorure d'ammonium. Mais ici la courbe ne présente pas de minimum sensible avant d'arriver au premier point singulier, dont les coordonnées sont 1 g. 76 de chlorure de plomb et 8 g. 62 de chlorure d'ammonium pour 100 g. de solution. La différence avec ce qui se produit dans le cas du chlorure de potassium

est très nette. A ce point singulier le chlorure de plomb et le sel double 2PbCl_2 , NH_4Cl se trouvent simultanément en présence dans le dépôt solide. Quand tout le chlorure de plomb s'est transformé en sel double par addition suffisante de sel d'ammonium, les nouvelles additions de chlorure d'ammonium permettent de déterminer la courbe de solubilité du sel double 2PbCl_2 , NH_4Cl qui forme le dépôt solide. Cette branche de courbe, après un minimum à peine sensible, monte très rapidement à mesure que la quantité de chlorure d'ammonium augmente dans la solution. Au second point singulier, 12 g. 67 de chlorure de plomb 37 g. 38 de chlorure d'ammonium, le dépôt solide est constitué par les deux sels doubles 2PbCl_2 , NH_4Cl et PbCl_2 , $2\text{NH}_4\text{Cl}$. A partir de ce point, les variations de solubilité du deuxième sel double se manifestent en fonction des quantités de chlorure d'ammonium. Ici, contrairement à ce qui s'est passé pour le premier sel double, la quantité de chlorure de plomb diminue à mesure que celle de chlorhydrate d'ammoniaque augmente dans la solution. La courbe montre ainsi une chute rapide de la solubilité du sel PbCl_2 , $2\text{NH}_4\text{Cl}$. La teneur en chlorure de plomb passe de 12 g. 67 à 9 g. 53 pour une augmentation de 3 g. 98 de chlorure d'ammonium dans 100 g. de liqueur.

2° *Le chlorure d'ammonium est le dépôt solide.* Les additions de chlorure de plomb dans les solutions saturées de chlorure d'ammonium n'ont qu'une très faible influence sur la solubilité de ce sel. Celle-ci diminue de 2 g. 29, alors que 100 g. de liqueur contiennent 44 g. 19 de chlorure d'ammonium quand elle est saturée de ce sel, et 41 g. 19 au point singulier où apparaît le sel double PbCl_2 , $2\text{NH}_4\text{Cl}$. Entre ces limites extrêmes, les points se placent sensiblement sur une droite. Dans le dépôt solide, je n'ai pu observer de combinaison des deux composants. Les données de ces expériences ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU IV

Expériences faites à 100°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	NH ⁴ Cl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases en présence	Nature de la phase solide
3,10	0	1	PbCl ²
2,00	1,31	1	PbCl ²
1,75	5,47	1	PbCl ²
1,76	6,01	1	PbCl ²
1,78	8,62	2	PbCl ² + 2 PbCl ² , AzN ⁴ Cl
1,73	9,66	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
1,98	13,19	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
2,16	15,98	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
2,90	19,77	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
3,80	24,16	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
4,50	26,00	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
4,53	26,38	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
8,42	34,63	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
9,60	36,63	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
11,40	36,29	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
12,67	37,38	2	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl + PbCl ² , NH ⁴ Cl
12,54	37,52	1	PbCl ² , 2 NH ⁴ Cl
12,51	37,92	1	PbCl ² , 2 NH ⁴ Cl
11,57	38,76	1	PbCl ² , 2 NH ⁴ Cl
10,68	38,82	1	PbCl ² , 2 NH ⁴ Cl
9,87	40,22	1	PbCl ² , 2 NH ⁴ Cl
9,53	41,90	2	PbCl ² , 2 NH ⁴ Cl + NH ⁴ Cl
4,21	42,96	1	NH ⁴ Cl
3,21	43,26	1	NH ⁴ Cl
3,06	43,40	1	NH ⁴ Cl
0,71	43,88	1	NH ⁴ Cl
0	44,19	1	NH ⁴ Cl

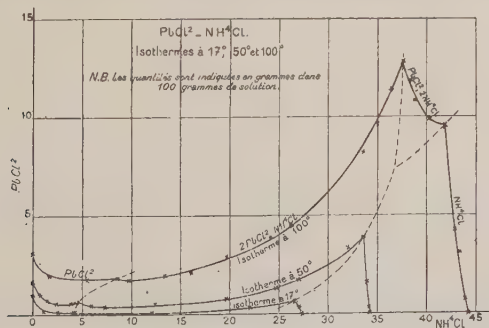


Fig. 6.

Les quantités de chlorure d'ammonium étant portées en abscisses et les quantités de chlorure de plomb en ordonnées, on obtient une courbe qui montre très nettement la formation de deux sels doubles.

Equilibre entre le chlorure de plomb, le chlorure d'ammonium et l'eau à 50°.

1° Phase solide : chlorure de plomb.

Quand on part de solutions saturées de chlorure de plomb pris en excès, l'addition de chlorure d'ammonium provoque une forte diminution de la teneur du chlorure de plomb dissous. Le sel double $2\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ apparaît quand 100 g. de solution renferment 4 g. 45 de chlorure d'ammonium et 0 g. 58 de chlorure de plomb. A partir de ce point singulier commence la branche de courbe se rapportant à la solubilité du sel double $2\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$. Après un minimum à peine visible, cette courbe accuse un accroissement rapide de solubilité, tandis que les quantités du chlorure d'ammonium augmentent dans la solution. Au deuxième point singulier, le dépôt solide est un mélange du sel double $2\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ et de NH_4Cl . On remarque que les phénomènes observés à 50° diffèrent de ceux qui se produisent à 100°. A 50°, il se forme un seul sel double — $2\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$. Le second — $\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ n'apparaît pas quelle que soit la concentration du chlorure d'ammonium, la liqueur fut-elle saturée de ce dernier sel.

2° Le chlorure d'ammonium constitue la phase solide.

A 50°, l'addition du chlorure de plomb à des solutions saturées du chlorure d'ammonium fait à peine diminuer la solubilité de ce dernier sel ; les deux chlorures de plomb et d'ammonium ne donnent pas de combinaisons dans ces conditions. L'ensemble des résultats analytiques est résumé dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU V

Expériences faites à 50°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	NH ⁴ Cl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases en présence	Nature de la phase solide
1,75	0	1	PbCl ²
1,09	0,50	1	PbCl ²
0,67	1,51	1	PbCl ²
0,58	2,44	1	PbCl ²
0,50	3,85	1	PbCl ²
0,54	4,28	1	PbCl ²
0,58	4,45	2	PbCl ² + 2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,49	4,84	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,43	6,10	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,42	6,39	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,39	7,27	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,49	12,40	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,72	19,42	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
1,34	24,84	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
1,76	27,15	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
3,29	31,25	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
3,96	33,55	2	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl + NH ⁴ Cl
1,62	33,90	1	NH ⁴ Cl
0,32	34,14	1	NH ⁴ Cl
0	34,25	1	NH ⁴ Cl

La représentation graphique montre bien qu'à 50° il ne se forme qu'un seul sel double.

Equilibre entre le chlorure de plomb, le chlorure d'ammonium et l'eau à 17°.

1° La phase solide est du chlorure de plomb.

A la température ordinaire il se produit exactement les mêmes phénomènes qu'à 50°. D'abord on a le fragment de courbe correspondant au seul chlorure de plomb comme phase solide. Puis le sel double 2PbCl², NH⁴Cl apparaît au

point singulier dont les coordonnées sont 0 g. 08 de chlorure de plomb et 4 g. 31 de chlorure de potassium pour 100 g. de solution. Ensuite se dessine la courbe de solubilité se rapportant au sel double 2PbCl_2 , NH_4Cl . Elle s'étend depuis le point singulier précédent jusqu'à ce que le dépôt solide soit constitué par un mélange de sel double et de chlorure d'ammonium. Le deuxième point singulier apparaît quand 100 g. de solution contiennent 0 g. 64 de chlorure de plomb et 27 g. 23 de chlorure d'ammonium.

2° Quand le chlorure d'ammonium constitue la phase solide, la présence du chlorure de plomb fait légèrement diminuer la quantité de chlorure d'ammonium dissout. Il ne se forme pas de combinaison dans les conditions de l'expérience.

TABLEAU VI

Expériences faites à 17°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	NH ⁴ Cl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
0,89	0	1	PbCl ²
0,21	0,96	1	PbCl ²
0,14	2,40	1	PbCl ²
0,07	4,19	1	PbCl ²
0,08	4,31	2	PbCl ² + 2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,07	4,98	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,09	12,30	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,34	22,34	1	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl
0,64	26,49	2	2 PbCl ² , NH ⁴ Cl + NH ⁴ Cl
0,33	27,23	1	NH ⁴ Cl
0	27,35	1	NH ⁴ Cl

Les résultats obtenus aux trois températures mises en jeu

montrent que les chlorures de plomb et d'ammonium sont susceptibles de former deux sels doubles, dont la composition dépend de la température à laquelle on opère. Le premier sel double — 2PbCl_2 , NH_4Cl se produit seul aux températures inférieures à 75° . Son champ d'existence est très vaste : il s'étend depuis 4 g. 31 pour 17° , et 8 g. 62 pour 50° , de chlorure d'ammonium dans 100 g. de solution, jusqu'au point où le chlorure d'ammonium apparaît dans le dépôt solide. Le sel double NH_4Cl , 2PbCl_2 forme des cristaux prismatiques transparents. L'eau le décompose en rendant les cristaux opaques. Les acides et les bases l'altèrent également, pour le dissoudre ensuite.

Le second sel double — PbCl_2 , $2\text{NH}_4\text{Cl}$ n'apparaît qu'aux températures supérieures à 75° . Son domaine d'existence est très restreint. En effet, il ne peut se former que dans les solutions presque saturées de chlorure d'ammonium. Aussi à mesure que la température s'élève, son champ d'existence s'élargit.

PbCl_2 , $2\text{NH}_4\text{Cl}$ se présente en lamelles quadratiques très réfringentes. J'ai rencontré beaucoup de difficultés pour l'isoler pur, en vue d'établir sa composition. Il se forme au sein de liquides très riches en chlorure d'ammonium et au-dessus de 75° . Dès lors si l'on cherche à sortir les cristaux de la solution, les eaux-mères abandonnent des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque par refroidissement avant que les essorages aient permis d'éliminer complètement le liquide. D'autre part, l'eau altère le sel double et le rend opaque, ce qui interdit sa purification par des lavages à l'eau. Pour le débarrasser de l'excès de chlorure d'ammonium, je l'ai lavé avec des solutions froides et moyennement concentrées de chlorure d'ammonium. Si le contact n'est pas prolongé ces solutions enlèvent l'excès du sel alcalin, sans décomposer sensiblement les cristaux du sel double.

Après chaque lavage il est nécessaire de contrôler les

cristaux par un examen au microscope et de ne conserver que ceux qui ont gardé leur transparence.

Dans ces recherches, je n'ai pas rencontré le troisième sel double PbCl_2 , NH_4Cl , $1/3\text{H}_2\text{O}$, décrit par Wells et dont la composition serait analogue à celle du sel double de chlorure

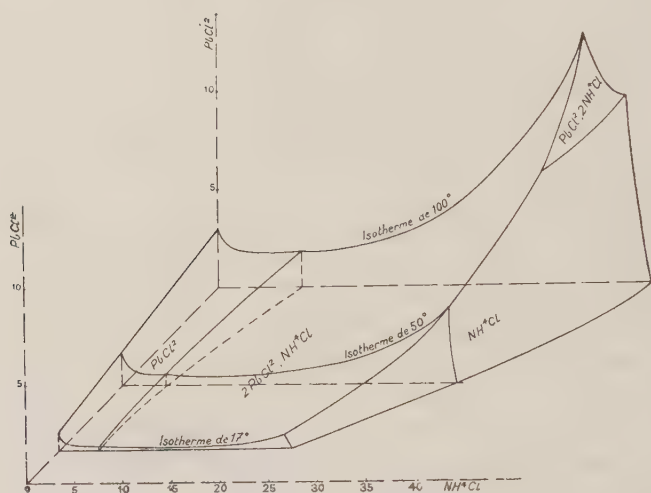


Fig. 7. — Diagramme à trois dimensions.

de plomb et de potassium. Wells a opéré dans des solutions de chlorure d'ammonium presque saturées et à leur point d'ébullition. Il travaillait donc à des températures bien supérieures à 100° . Il est possible qu'à ces températures le composé en question puisse se former, mais, comme le confirment les diagrammes obtenus, il n'y a que deux sels doubles stables à 100° .

CHAPITRE IV

Equilibres entre le chlorure de plomb, le chlorure de sodium et l'eau

L'action réciproque du chlorure de plomb et du chlorure de sodium, aussi bien en solution aqueuse que par fusion, ne semble pas avoir attiré l'attention des chercheurs. Du moins dans la littérature chimique je n'ai trouvé qu'un seul essai se rapportant à cette étude. Herty ⁽¹⁾ après avoir fait une recherche systématique des composés formés par les sels halogénés du plomb et du potassium, a voulu étendre ses investigations aux sels de sodium. Il a bien réussi à préparer l'iodure double de plomb et de sodium PbI^2, NaI , signalé déjà par Poggiale, mais ses efforts pour obtenir un chlorure double de plomb et de sodium n'ont pas abouti au résultat cherché : ses analyses lui ont montré qu'il n'obtient que du chlorure de plomb.

La possibilité de formation d'un chlorure de plomb et de sodium restait entière. Il m'a semblé intéressant d'en faire une étude pour savoir si le chlorure de sodium se comportait comme les deux chlorures alcalins étudiés précédemment. Dans cette intention, j'ai déterminé systématiquement la variation de solubilité des deux composants dans l'eau, méthode qui m'avait déjà donné des résultats satisfaisants avec les chlorures de potassium et d'ammonium. Pour augmenter les chances de succès j'ai étendu le champ des recherches aux températures de : 13^0 , 50^0 et 100^0 . Les déterminations de solubilité ont porté d'une part sur les solutions contenant le sel de plomb en excès, et de l'autre sur celles ayant du chlorure de sodium comme phase solide.

(1) HERTY, *Amer. Chem. Journ.*, 14, p. 125, 1892.

Expériences faites à 100°.*Le chlorure de plomb est phase solide.*

Quand on introduit des quantités croissantes de chlorure de sodium dans des solutions ayant du chlorure de plomb comme dépôt solide, la teneur en chlorure de plomb tombe très rapidement. Elle atteint son minimum pour 1 g. 50 de chlorure de plomb et 4 g. 10 de chlorure de sodium dans 100 g. de la liqueur. L'introduction de nouvelles quantités de chlorure de plomb fait relever la courbe de solubilité d'autant plus rapidement que la quantité du chlorure de sodium est plus grande en solution.

Au point singulier où coexistent les phases solides chlorure de plomb et chlorure de sodium, 100 g. de la liqueur renferment 11 g. 92 de chlorure de plomb et 26 g. 27 de chlorure de sodium. Il y a donc une très forte augmentation de solubilité du chlorure de plomb dans les liqueurs riches en chlorure de sodium. Pourtant l'analyse des dépôts solides correspondant aux points où la courbe atteste une teneur croissante en chlorure de plomb, ne m'a jamais indiqué la formation d'un sel double. Je n'ai pu isoler autre chose que du chlorure de plomb pur.

2° Le chlorure de sodium est phase solide.

En partant du point singulier où, dans le dépôt solide, apparaissent à la fois les deux constituants, j'ai fait en sorte que le chlorure de plomb en excès disparaisse et que le chlorure de sodium demeure à son tour en excès. J'ai obtenu ainsi une branche de courbe joignant le point invariant jusqu'au point correspondant à la solubilité du chlorure de sodium pur dans l'eau pure. D'autres points de ce fragment de courbe ont été déterminés en mettant dans la solution des quantités de chlorure de plomb telles que tout ce sel reste en dissolution. L'analyse des dépôts solides correspondants n'a révélé que la présence de chlorure de sodium. Pour les

parties de la courbe voisine de la saturation de la liqueur à la fois en deux chlorures, je n'ai trouvé que des traces de plomb dans la phase solide. Comme le dépôt solide n'était pas lavé, mais seulement essoré à la presse, il est probable que la présence du plomb s'explique normalement par la présence d'une trace de la solution mère emprisonnée entre, ou même dans les cristaux de chlorure de sodium.

TABLEAU VII

Mesures faites à 100°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	NaCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
3,10	0	1	PbCl ²
1,65	2,01	1	PbCl ²
1,60	2,05	1	PbCl ²
1,50	4,10	1	PbCl ²
1,53	5,00	1	PbCl ²
1,67	6,71	1	PbCl ²
2,54	13,12	1	PbCl ²
4,95	19,55	1	PbCl ²
9,00	24,01	1	PbCl ²
9,12	24,30	1	PbCl ²
9,58	24,47	1	PbCl ²
10,47	25,21	1	PbCl ²
11,90	26,05	1	PbCl ²
11,92	26,27	2	PbCl ² + NaCl
6,86	27,05	1	NaCl
2,82	27,09	1	NaCl
0	27,80	1	NaCl

Le graphique est obtenu en portant en abscisses les quantités de chlorure de sodium et en ordonnées les quantités de chlorure de plomb contenues dans 100 g. de solution. L'allure de la courbe rend bien compte des résultats analytiques. On n'y observe aucun point de rebroussement qui correspon-

draît à la formation d'un sel double qui ne se forme certai-

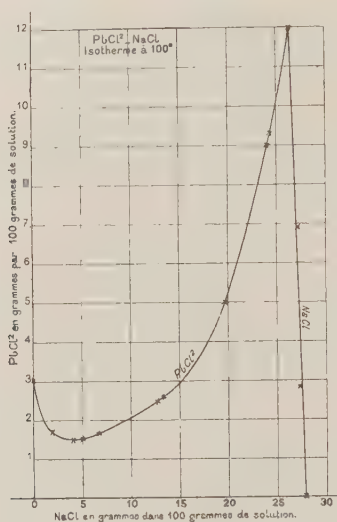


Fig. 8.

nement pas dans les conditions qui viennent d'être décrites.

Expériences faites à 50° .

1° Le chlorure de plomb est phase solide.

Comme dans les expériences effectuées à 100° , l'addition du chlorure de sodium dans les solutions saturées de chlorure de plomb provoque une brusque diminution de solubilité de sel de plomb dans la solution. Mais après avoir atteint un minimum pour 5 g. 36 $NaCl$ et 0 g. 38 de chlorure de plomb, au lieu de 1 g. 75 qui représente la solubilité de chlorure de plomb dans l'eau, la quantité de sel plombique dissout augmente avec l'enrichissement des liqueurs en chlorure de sodium. Au point singulier où la phase solide est un mélange de deux composants, la solution contient 4 g. 94 de chlorure de plomb et 26 g. 46 de chlorure de

sodium. L'analyse des dépôts solides, aussi bien pour les points de la courbe avant le minimum qu'après, m'a toujours montré qu'il ne s'est formé aucune combinaison dans le dépôt solide, constitué uniquement par du chlorure de plomb.

2° Dans le cas où le chlorure de sodium constitue la phase solide, la présence du chlorure de plomb dans la solution passe presque inaperçue. La solubilité de chlorure de sodium au point singulier diminue seulement de 0 g. 53 pour 100 g. de solution à la solubilité de ce corps dans l'eau. Les autres points, obtenus en mettant dans les solutions des quantités de chlorure de plomb insuffisantes pour saturer la liqueur, se placent sensiblement sur une droite passant par les deux points extrêmes : le point singulier et celui qui correspond à la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau pure. L'analyse des dépôts solides correspondant à tous ces points ne m'a indiqué la formation d'aucune combinaison, comme le faisait prévoir d'ailleurs la courbe de solubilité obtenue. Toutes les mesures sont réunies dans le tableau suivant :

TABLEAU VIII

Mesures faites à 50°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	NaCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre de phases solides en présence	Nature de la phase solide
1,75	0	1	PbCl ²
0,57	2,07	1	PbCl ²
0,38	5,36	1	PbCl ²
0,58	9,57	1	PbCl ²
1,20	17,22	1	PbCl ²
1,52	20,21	1	PbCl ²
2,41	22,94	1	PbCl ²
4,04	25,51	1	PbCl ²
4,94	26,46	2	PbCl ² + NaCl
4,24	26,38	1	NaCl
3,88	26,48	1	NaCl
2,08	26,67	1	NaCl
1,50	26,89	1	NaCl
0	26,99	1	NaCl

La courbe de solubilité construite avec ces données, confirme bien par son allure les résultats d'analyse : elle ne pré-

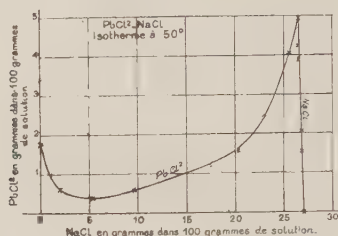


Fig. 9.

sente aucun point singulier aussi bien pour la branche qui correspond au chlorure de plomb en excès que pour celle qui correspond à l'excès de chlorure de sodium.

Expériences faites à 13°.

L'allure générale des phénomènes est la même à 13° qu'à 50° et à 100°. Pour le cas où le chlorure de plomb constitue la phase solide, la courbe de solubilité enregistre d'abord un minimum et, ensuite, un accroissement de solubilité du chlorure de plomb, sans que dans les dépôts solides correspondants on trouve autre chose que du chlorure de plomb. Pour la branche de courbe correspondant au chlorure de sodium en excès, on a une droite. Le chlorure de sodium est la seule phase solide.

TABLEAU IX

Mesures faites à 13°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	NaCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature des phases solides
0,82	0	1	PbCl ²
0,18	1,00	1	PbCl ²
0,09	4,97	1	PbCl ²
0,19	13,39	1	PbCl ²
0,31	16,46	1	PbCl ²
1,10	23,46	1	PbCl ²
1,88	26,17	2	PbCl ² + NaCl
0,75	26,29	1	NaCl
0	26,33	1	NaCl

Les données du tableau IX permettent d'obtenir une isotherme à 13° où la non-formation des sels doubles est bien en évidence. Si l'on réunit les résultats obtenus à ces trois températures dans un seul diagramme à trois dimensions, pour les faibles teneurs en chlorure de sodium, la solubilité du

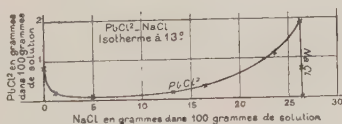


Fig. 10.

chlorure de plomb décroît, ainsi que cela se produit normalement dans les solutions où se trouvent en présence deux sels ayant un ion commun et qui ne se combinent pas. Lorsque la quantité de sel de sodium augmente, la quantité de chlorure de plomb dissous croît très fortement, sans qu'il se sépare aucune combinaison des deux sels. Il est probable

qu'il se forme dans la solution une combinaison des deux chlorures ; mais ce sel, étant plus soluble dans l'eau que le chlorure de plomb, il n'a pas été possible de l'isoler dans les

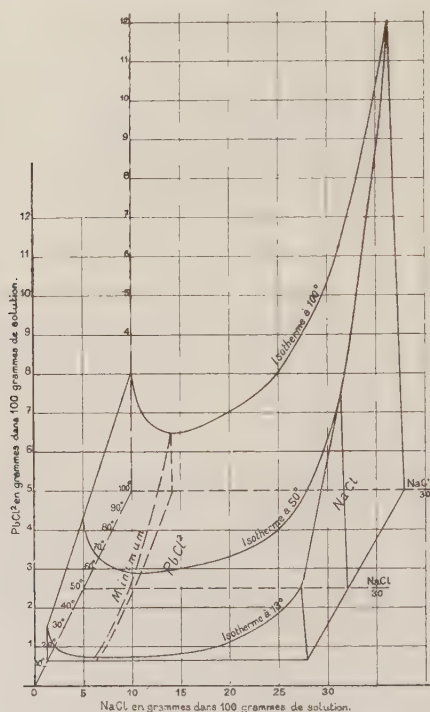


Fig. 11. — Diagramme à trois dimensions.

conditions des expériences. Un cas tout à fait analogue est réalisé dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb.

Ditte⁽¹⁾ a constaté une forte diminution de la solubilité du chlorure de plomb quand, dans la solution, on ajoute des quantités croissantes d'acide chlorhydrique ; mais, ensuite, la proportion de l'acide augmentant toujours, la variation de

(1) DITTE, *C. R. Acad.*, 1881, 92, p. 718.

solubilité change de sens. Il a obtenu une série d'isothermes à 0° , 20° , 40° , 55° et à 86° , toutes caractérisées par un minimum au delà desquels la solubilité du chlorure de plomb croît rapidement. Ditte n'a pas isolé de combinaison entre le chlorure de plomb et l'acide chlorhydrique, pourtant il admet la possibilité de leur formation. Il s'appuie sur les cas analogues du bromure et de l'iodure de plomb et des acides correspondants. Là encore la solubilité du sel de plomb passe par un minimum et croît ensuite fortement. Or, dans ces deux cas Ditte a pu isoler un bromhydrate de bromure de plomb $5\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{HBr} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Berthelot a d'autre part obtenu un iodhydrate d'iodure de plomb : $\text{PbI}_2 \cdot \text{HI} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*C. R. Acad.*, 1880, 91, p. 1024). Ces sels sont bien cristallisés, mais très peu stables. Ditte remarque d'ailleurs qu'il a eu beaucoup de peine à obtenir le bromhydrate qui ne se forme que dans les solutions très riches en acide bromhydrique.

Comme l'étude de la solubilité du chlorure de plomb dans les solutions de chlorure de sodium ne m'a pas permis de constater l'existence de sels doubles définis, je me suis adressée à l'étude des fusibilités des mélanges des chlorures de plomb et de sodium, pensant qu'en absence d'eau et à des températures supérieures à 100° , cette formation serait peut-être possible. J'ai eu recours à l'analyse thermique et je me suis servie d'un petit four en terre réfractaire chauffé par un bec soufflé. Le mélange des deux sels était placé dans un creuset en porcelaine, protégé par un creuset de terre contre le contact immédiat avec les gaz du foyer. Un couvercle percé d'un trou permettait le passage d'une pince thermo-électrique. Comme appareil de mesure j'ai employé le galvanomètre de M. Le Chatelier. Le couple thermoélectrique était constitué par deux fils, l'un de platine et l'autre de platine rhodié. L'un des fils passait dans un tube capillaire de quartz et plus loin l'isolement était réalisé avec du fil d'amiante. Le couple était lui-même protégé de tout contact avec le bain fondu par un tube fermé en quartz. La courbe du couple fut

tracée à partir de quelques points fixes : ébullition du mercure, du soufre et point de fusion du chlorure de sodium.

Lorsque, à du chlorure de plomb, on ajoute des quantités

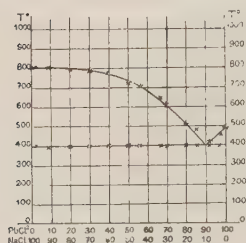


Fig. 12,

progressivement croissantes de chlorure de sodium, on observe que les températures de solidification commençantes baissant constamment depuis 498°, température de fusion du chlorure de plomb pur, jusqu'à la température de 402°, qui est le point eutectique correspondant à 89,09 o/o de PbCl_2 dans le mélange.

Lorsqu'on part du chlorure de sodium pur, l'introduction de quantités croissantes de chlorure de plomb détermine un abaissement des points de solidification commençante jusqu'à ce que la courbe arrive à occuper l'axe des X au point correspondant à 89,09 o/o de PbCl_2 .

De l'existence d'un seul eutectique on peut déduire qu'il ne se forme pas, par voie ignée, de composés stables définis, ni de cristaux mixtes entre le chlorure de sodium et le chlorure de plomb.

Composition du mélange	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante
NaCl	807°	
2,01 o/o PbCl_2	806°	400°
8,30 o/o	802°	395°
20 o/o	792°,5	397°,5
30 o/o	784°	398°
39,65 o/o	771°	400°
50 o/o	717°	401°
66,51 o/o	647°	399°,5
69,5 o/o	617°	399°,5
80,12 o/o	509°	399°
85,15 o/o	488°	397°,5
89,09 o/o	402°	399°
91,2 o/o	420°	400°
97,92 o/o	456°	397°
PbCl_2	498°	

CHAPITRE V

Equilibre entre le chlorure de plomb, le chlorure de lithium et l'eau.

De même que pour le chlorure de sodium, l'action réciproque des chlorures de plomb et de lithium ne semble pas avoir été étudiée, du moins je n'ai trouvé mentionnée aucune recherche à ce sujet. J'ai employé dans ce cas la méthode des solubilités comme dans les autres exemples étudiés. Au début, pour de faibles quantités de chlorure de lithium dans la solution, la solubilité du chlorure de plomb diminue très rapidement. Le minimum est atteint pour 4 g. 79 de chlorure de lithium et 0 g. 35 de chlorure de plomb dans 100 g. de solution. Ensuite, la quantité de chlorure de plomb augmente à mesure que la liqueur s'enrichit en chlorure de lithium. Mais à partir de 37 g. 51 LiCl la variation de solubilité du chlorure de plomb change de signe. Après un maximum on constate une décroissance pour les concentrations plus grandes en chlorure de lithium. La quantité de chlorure de plomb contenue dans 100 g. de solution tombe de 7 g. 53, point culminant à 6 g. 50 — point singulier où on a comme dépôt solide un mélange des deux composants. Bien que l'allure de la courbe de solubilité semblait indiquer la possibilité de combinaisons entre les deux sels, les analyses des phases solides ont montré que j'ai eu toujours affaire à du chlorure de plomb seul. Je me suis demandé si la phase solide correspondante à la partie descendante de la courbe de solubilité n'était pas constituée par des cristaux mixtes à très faible teneur de chlorure de lithium. A cet effet les cristaux du dépôt solide ont été essorés aussi bien que possible sur du papier-filtre. Ils retenaient du chlorure de lithium, étant donné que les solutions étaient riches en ce sel, et, en conséquence visqueuses. Je les ai lavées avec

de l'alcool méthylique qui dissout le chlorure de lithium à l'exclusion du chlorure de plomb. Les lavages devaient être fait rapidement de façon à enlever aussi complètement que possible l'excès de chlorure de lithium, sans toutefois risquer d'altérer quelque combinaison double possible, ce dont je m'assurais en observant au microscope l'action du dissolvant. La plus forte teneur en chlorure de lithium que j'ai trouvé était de 1,20 o/o. Elle était celle des cristaux correspondants au point singulier, avec les phases solides : chlorure de plomb et chlorure de lithium. Toutefois je n'ai

TABLEAU X

Mesures faites à 50°			
PbCl ² en grammes dans 100 grammes de solution	LiCl en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
1,75	0	1	PbCl ²
0,45	2,06	1	PbCl ²
0,35	4,79	1	PbCl ²
0,37	5,07	1	PbCl ²
0,49	9,59	1	PbCl ²
0,83	16,10	1	PbCl ²
2,31	24,64	1	PbCl ²
5,08	30,61	1	PbCl ²
6,12	32,38	1	PbCl ²
6,89	35,05	1	PbCl ²
7,11	35,92	1	PbCl ²
7,46	36,69	1	PbCl ²
7,53	37,51	1	PbCl ²
7,50	37,97	1	PbCl ²
7,55	38,52	1	PbCl ²
7,62	39,40	1	PbCl ²
7,45	40,50	1	PbCl ²
7,24	43,99	1	PbCl ²
6,66	45,51	1	PbCl ²
6,50	46,22	2	PbCl ² + LiCl
3,39	47,72	1	LiCl
2,22	48,41	1	LiCl
0	49,6	1	LiCl

pu conclure à la formation des cristaux mixtes parce que l'examen microscopique a révélé des inclusions dans les cristaux soumis à l'analyse. Après avoir réduit ceux-ci en poudre et les avoir de nouveau lavés à l'alcool méthylique, j'ai trouvé que leur teneur en chlorure de lithium avait fortement diminué. J'ai réuni l'ensemble des expériences dans un tableau.

D'autre part, en introduisant des quantités variables de chlorure de plomb dans les solutions saturées de chlorure de lithium, l'équilibre établi, la phase solide ne renfermait que du chlorure de lithium, même pour les solutions renfermant 3 g. 3g de chlorure de plomb dans 100 g. de solution.

Pour construire la courbe de solubilité j'ai employé les mêmes axes coordonnés que dans les exemples précédents. En

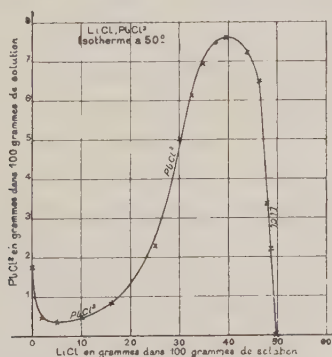


Fig. 13

faisant le rapport des molécules de chlorure de plomb contenues dans la solution à celles du chlorure de lithium, je n'ai trouvé ni constance, ni proportionnalité entre les concentrations des sels dissous. Si donc on admet la formation de complexes dans la solution, ils doivent prendre naissance pour de fortes concentrations de la liqueur en chlorure de lithium.

CHAPITRE VI

Equilibres entre l'iodure de plomb, l'iodure de potassium et l'eau.

L'action de l'iodure de potassium sur l'iodure de plomb a de très longue date attiré l'attention des chimistes. Boullay ⁽¹⁾ le premier a fait une étude détaillée de la question.

Il a mélangé à froid des solutions d'azotate de plomb et d'iodure de potassium en faisant varier les rapports. Il a observé la formation de l'iodure de plomb qui, au bout de quelque temps, se transformait en un sel facile à distinguer de l'iodure de plomb à cause de sa couleur différente. Ce composé aurait d'après Boullay la composition $4\text{KI}, \text{PbI}^2$. En opérant à chaud, vers 50° - 60° , Boullay a vu ce sel se transformer en iodure de plomb, même au sein de la liqueur où il s'était formé. L'eau produisait le même effet que la chaleur, tandis que l'alcool à froid restait sans action sur ce sel double.

En plus de ce composé, Boullay en indique un autre formé par la combinaison d'une molécule d'iodure de potassium avec une molécule d'iodure de plomb. Il semble que ce sel n'ait pas été analysé. Lorsque Boullay emploie une solution saturée d'iodure de potassium, il obtient le sel $2\text{KI}, \text{PbI}^2$. Les eaux-mères de ce composé, évaporées, laissent déposer le sel $4\text{KI}, \text{PbI}^2$, trouvé précédemment. Boullay donne les analyses des sels doubles obtenus, sauf pour PbI^2, KI qu'il semble avoir entrevu, mais non isolé. Mais les données expérimentales ne correspondant pas aux nombres obtenus par le calcul, les formules de Boullay ont dû être modifiées. L'existence des sels de Boullay n'était pas très bien appuyée par les données analytiques et demandait une confirmation.

(1) BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, t. 34, p. 366, 1827.

Ces études ont été reprises par Ditte ⁽¹⁾ qui avait remarqué que la quantité d'iodure de plomb dissoute par une solution d'iodure de potassium augmentait avec la concentration de ce dernier sel. Pour une certaine richesse de la solution en iodure de potassium tout l'iodure de plomb disparaissait et se transformait en aiguilles blanches. Ditte a pu ainsi isoler le sel double $\text{PbI}_2, 2\text{KI}, 4\text{H}_2\text{O}$. Comme les sels de Boullay, celui-ci était décomposé par l'eau et la chaleur. Ditte a dressé un tableau des quantités d'iodure de potassium en grammes par litre nécessaires dans la liqueur pour que le sel $\text{PbI}_2, 2\text{KI}, 4\text{H}_2\text{O}$ puisse y exister sans décomposition.

Berthelot ⁽²⁾ de son côté a fait les mêmes expériences. Il dit avoir préparé deux iodures doubles de plomb et de potassium : l'un à chaud $\text{PbI}_2, 2\text{KI}, \text{H}_2\text{O}$ par cristallisation d'une solution concentrée d'iodure de potassium et l'autre $4\text{KI}, 3\text{PbI}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ dans des solutions plus étendues. Berthelot donne des analyses de ces deux sels et signale l'existence d'un troisième, plus pauvre en iode que les deux précédents (55,41 o/o). Berthelot a déterminé la chaleur de formation de ces sels doubles. Pour le composé $2\text{KI}, \text{PbI}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, la chaleur de formation à l'état anhydre est positive. Pour le deuxième sel $4\text{KI}, 3\text{PbI}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ la chaleur de formation à l'état anhydre est négative, mais elle change de signe, pour devenir positive dans le cas du sel hydraté. Il est donc possible que ce sel soit plus stable sous forme d'hydrate.

Field ⁽³⁾ en traitant l'iodure de plomb par une solution d'iodure de potassium, obtient toujours le sel $3\text{PbI}_2, 4\text{KI}$, en aiguilles jaune pâle. Ce sel perdait son eau à 100° avec changement de teinte. Exposés à l'air humide, les cristaux desséchés reprenaient leur eau et leur couleur primitive.

(1) DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, 24, 1881, p. 226, ou *G. R. Acad.*, t. XX, p. 1180.

(2) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. XXIX, p. 289, 1883.

(3) FIELD, *Chem. News*, t. LXVII, p. 157, 1893.

Herty ⁽¹⁾ de son côté entreprit la révision systématique de tous ces composés en vue de vérifier le nombre de sels doubles existant réellement. Il obtint d'abord le plombo-iodure de potassium PbI^2 , KI , $2\text{H}^2\text{O}$ en faisant agir 15 g. d'iodure de potassium dissout dans le même poids d'eau sur 4 g. d'azotate de plomb dans l'eau. Il a observé la formation immédiate d'iodure de plomb quand il versait la solution chaude d'iodure de potassium sur le sel de plomb. Par refroidissement, le liquide laissait déposer un sel double de couleur blanchâtre. Ce sel perdait son eau de cristallisation quand on le desséchait sur de l'acide sulfurique, ou à l'air libre à 70° . Par la dessiccation, sa couleur devenait jaune, mais la température pouvait atteindre 310° sans que ce sel se transformât en iodure de plomb. L'eau et l'alcool le décomposaient. Herty examina ensuite les autres sels doubles. Il dit que ceux de Boullay n'étaient que des mélanges de PbI^2 , KI , $2\text{H}^2\text{O}$ avec de l'iodure de potassium. Pour ce qui est des sels PbI^2 , 2KI , $2\text{H}^2\text{O}$ obtenu par Ditte et PbI^2 , 2KI , $2\text{H}^2\text{O}$ obtenu par Berthelot, Herty affirme que, en se plaçant dans des conditions très variables, y compris celles indiquées par les auteurs, il n'a jamais pu obtenir aucun de ces composés, mais toujours le sel PbI^2 , KI , $2\text{H}^2\text{O}$.

Quant au sel 3PbI^2 , 4KI , $6\text{H}^2\text{O}$, préparé par Berthelot, et 3PbI^2 , 4KI , préparé par Field, Herty croit qu'ils étaient des mélanges de PbI^2 , KI , $2\text{H}^2\text{O}$ et d'iodure de potassium.

Schreinemakers ⁽²⁾, dans une étude théorique sur les équilibres des sels doubles avec leurs constituants dans l'eau, étude destinée à donner des nouveaux exemples sur les décompositions possibles, s'est servi des équilibres entre l'iodure de plomb et l'iodure de potassium. Seulement il n'a pas analysé le sel double dont il a étudié la solubilité, ayant admis la formule que lui attribuait Ditte. Schreinemakers

⁽¹⁾ HERTY, *Amer. Chem. Journ.*, t. XVIII, p. 290, 1896.

⁽²⁾ SCHREINEMAKERS, *Zeitschrift f. phys. Chem.*, IX, 57, 1892.

s'est borné à déterminer le nombre des molécules d'eau de cristallisation, qu'il a ramené à $2\frac{1}{2}$ molécules. Il a construit un diagramme en se servant des recherches de Ditte sur la décomposition de ce sel double par l'eau. On y trouve le point singulier pour lequel le dépôt solide est un mélange d'iodure de plomb et du sel double.

D'autre part, Schreinemakers détermine la position de ces points singuliers pour différentes températures. Les diagrammes ainsi obtenus étaient complétés par la courbe de solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau. En réunissant toutes les isothermes, Schreinemakers a construit la surface correspondant aux équilibres entre l'iodure de plomb, l'iodure de potassium et l'eau.

A peu près à la même époque paraissait l'étude de Wells⁽¹⁾ sur un sujet presque identique. Wells a fait des recherches sur les combinaisons des composés halogénés de plomb avec les sels halogénés de césium et de potassium. Comme, au cours de ses expériences, il a obtenu un sel de plomb et de césium du type d'un sel de potassium décrit par Boullay, $\text{PbI}_2, 4\text{KI}$, il s'est demandé si Herty ne s'était pas trompé. Mais Wells n'a pas obtenu d'autres sels de potassium que celui de Herty, $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$. Il n'a pas pu reproduire les sels de Ditte et de Berthelot. En s'appuyant sur les résultats de ses recherches, Wells conteste les études de Schreinemakers et dit que probablement il a eu affaire au sel $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$ et non pas à celui décrit par Ditte. D'ailleurs, plus tard, Schreinemakers⁽²⁾ s'est rétracté et a admis qu'il s'était trompé sur le sel double qu'il avait obtenu.

Depuis, Balcom⁽³⁾, d'après la détermination des solubilités, a admis l'existence dans la solution de complexes du type $\text{PbI}_2, 2\text{KI}$, mais sans les isoler.

(1) WELLS, *Zeitsch. anorg. Chem.*, 3, 195-210, 1893.

(2) SCHREINEMAKERS, *Zeitsch. phys. Chem.*, 10, p. 477, 1892.

(3) BALCOM, *Abbeg. Handbuch der anorg. Chem.*, t. III², p. 667.

Les recherches sont résumées dans ce tableau :

Ditte	PbI^2 , 2KI, $4\text{H}^2\text{O}$
Berthelot	PbI^2 , 2KI, $2\text{H}^2\text{O}$ et 3PbI^2 , 4KI, $6\text{H}^2\text{O}$
Field	3PbI^2 , 4KI
Herty	PbI^2 , KI, $2\text{H}^2\text{O}$
Wells	PbI^2 , KI, $2\text{H}^2\text{O}$
Balcom	PbI^2 , 2KI

Les recherches effectuées ne concordaient ni sur le nombre ni sur la composition des sels doubles. Il m'a semblé que l'étude détaillée de ce système serait intéressante à faire, les diagrammes de Schreinemakers perdant toute valeur, puisqu'il ignorait à quel composé il avait réellement affaire. De plus, il a utilisé les recherches de Ditte pour un de ses points invariants. Or, les travaux de Ditte sur la décomposition des sels doubles par l'eau sont anciens et prêtent à la critique. La méthode de la variation des solubilités convenait très bien pour trancher la question.

J'ai fait les déterminations à 50° et à 18° .

Expériences faites à 50° .

1^o Phase solide : iodure de plomb.

Quand dans les solutions contenant un excès d'iodure de plomb-on introduit de petites quantités d'iodure de potassium, la solubilité de l'iodure de plomb, très faible déjà dans l'eau à cette température, diminue encore. Elle devient si minime que, dans les solutions prélevées, on n'observe qu'un faible louche quand on cherche à y révéler la présence du plomb par les réactifs appropriés. Cet état de choses persiste jusqu'à ce qu'on ait 15 g. d'iodure de potassium environ dans 100 g. de solution à étudier. A partir de cette concentration en iodure de potassium, à mesure que la solution devient plus riche en ce sel, grâce à des nouvelles additions

d'iodure de potassium, elle dissout davantage d'iodure de plomb. La courbe de solubilité de ce dernier sel en présence des solutions de plus en plus concentrées en iodure de potassium s'incurve considérablement vers l'axe des ordonnées représentant les quantités d'iodure de plomb contenu dans 100 g. de solution, et va rejoindre le point singulier où apparaît le sel double $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$. A 50° ce point possède pour coordonnées les concentrations de 31 g. 77 d'iodure de potassium et 3 g. 11 d'iodure de plomb dans 100 g. de solution. Dès l'apparition de ce complexe, facile à distinguer de l'iodure de plomb par sa couleur blanc jaunâtre et sa propriété de cristalliser en très belles et longues aiguilles, les nouvelles adjonctions d'iodure de potassium à la solution provoquent un énorme accroissement de l'iodure de plomb contenu dans les liqueurs qui se trouvent en équilibre avec la phase constituée par le sel double $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$. Quand la solution devient assez riche en iodure de potassium, pour que ce sel apparaisse dans la phase solide à côté du sel double $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$, on a un nouveau point singulier de coordonnées 14 g. 14 d'iodure de plomb et 56 g. 41 d'iodure de potassium dans 100 g. de solution. On constate donc que l'introduction d'iodure de potassium dans les solutions saturées en iodure de plomb permet de passer de 0 g. 15 d'iodure de plomb, solubilité de ce dernier corps dans l'eau, à 14 g. 14 que renferment les 100 g. de solution quand on atteint le deuxième point singulier avec la phase solide constituée à la fois par le sel double $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$ et l'iodure de potassium.

2^o Phase solide : iodure de potassium.

La présence d'iodure de plomb dans les solutions contenant un excès d'iodure de potassium ne change presque pas la solubilité de ce dernier sel. Les points correspondant aux quantités variables d'iodure de plomb dans la solution se disposent sensiblement sur une droite, comme cela a lieu toutes les fois qu'il ne se sépare pas de combinaisons définies.

Les analyses des dépôts solides ont confirmé cette déduction. Les dépôts n'étaient constitués que par de l'iodure de potassium, exempt d'iodure de plomb.

Ces résultats analytiques sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU XI

Expériences faites à 50°			
PbI ² en grammes dans 100 grammes de solution	KI en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
0,17	0	1	PbI ²
0,002	2,84	1	PbI ²
0,02	9,33	1	PbI ²
0,02	14,48	1	PbI ²
0,12	17,36	1	PbI ²
0,14	18,77	1	PbI ²
0,15	19,50	1	PbI ²
0,27	21,00	1	PbI ²
1,74	29,43	1	PbI ²
1,82	29,51	1	PbI ²
2,45	30,47	1	PbI ²
2,52	30,57	1	PbI ²
3,11	31,77	2	PbI ² + PbI ² , KI, 2 H ² O
3,10	32,12	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
3,99	36,18	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
4,23	38,44	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
5,56	42,08	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
5,64	42,28	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
9,47	51,82	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
9,59	51,93	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
11,59	54,63	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
11,74	53,96	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
13,33	55,00	1	PbI ² , KI, 2 H ² O
14,14	56,41	2	PbI ² , KI, 2 H ² O + KI
9,72	58,49	1	KI
5,55	60,28	1	KI
1,52	61,98	1	KI
1,48	62,02	1	KI
0	62,39	1	KI

Le diagramme construit avec ces données montre très net-

tement que, toutes les fois qu'il y a variation dans la composition de la phase solide, il se produit un changement correspondant dans la direction de la courbe de solubilité.

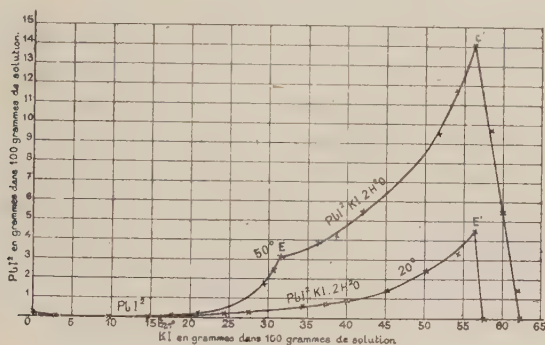


Fig. 14.

L'isotherme à 50° présente une brisure très marquée quand apparaît le sel double, $\text{PbI}_2 \cdot \text{KI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pour lequel la solubilité de PbI_2 augmente très rapidement avec la concentration de la liqueur en iodure alcalin.

Expériences faites à 13°.

1° Phase solide : iodure de plomb.

A 13° les phénomènes sont analogues à ceux qui se produisent à 50°. D'abord la teneur en iodure de plomb diminue dans la solution tant que ce sel forme la phase solide. Ensuite, quand, par suite de nouvelles additions d'iodure de potassium, le dépôt solide est constitué par le sel double $\text{PbI}_2 \cdot \text{KI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la quantité d'iodure de plomb augmente dans la liqueur à mesure que croît dans celle-ci la concentration en iodure alcalin.

On remarque donc immédiatement que le sel double $\text{PbI}_2 \cdot \text{KI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la température de 13° apparaît dans le

dépôt solide pour des concentrations de la liqueur bien moins fortes en iodure de potassium qu'à 50°. Les coordonnées de ce point singulier sont : 0 g. 05 PbI^2 et 16 g. 02 KI dans 100 g. de solution. D'ailleurs sa présence dans la phase solide se révèle par un accroissement immédiat de la proportion de plomb contenu dans la liqueur et dont la quantité croît très rapidement avec l'enrichissement de la solution en iodure de potassium. Pour des concentrations en ce dernier sel assez fortes pour qu'il fasse son apparition dans la phase solide à côté du sel double PbI^2 , KI, $2\text{H}^2\text{O}$, le liquide renferme 4 g. 54 d'iodure de plomb pour 56 g. 55 d'iodure de potassium trouvé dans 100 g. de solution.

TABLEAU XII

Expériences faites à 13°			
PbI^2 en grammes dans 100 grammes de solution	KI en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
0,05	0	1	PbI^2
0,001	2,21	1	PbI^2
0,001	4,18	1	PbI^2
0,002	9,09	1	PbI^2
0,05	16,02	2	$\text{PbI}^2 + \text{PbI}^2, \text{KI},$ $2 \text{H}^2\text{O}$
0,02	17,26	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,19	21,32	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,24	24,17	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,30	27,19	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,68	34,45	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,80	36,21	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,77	37,25	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
0,97	40,21	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
1,45	45,17	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
2,50	49,89	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
2,91	52,14	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
3,30	54,36	1	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O}$
4,54	56,55	2	$\text{PbI}^2, \text{KI}, 2 \text{H}^2\text{O} +$ KI
0	57,66	1	KI

2° Phase solide : iodure de potassium.

Quand la phase solide est constituée par de l'iodure de potassium, la solubilité de ce sel reste à peu de chose près la même que dans l'eau, la présence d'iodure de plomb dans les solutions faisant à peine diminuer la quantité d'iodure de potassium dissout.

Les résultats analytiques sont réunis dans le tableau ci-dessus :

L'isotherme, construite à l'aide de ces données de la même manière que les précédentes, montre bien l'existence d'un sel double, existence qui se manifeste surtout par l'accroissement de la solubilité de l'iodure de plomb, la brisure de la courbe au point singulier étant à peine marquée à 13° .

Etude du sel double $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Dans ce composé le plomb et l'iode sont dissimulés à la plupart de leurs réactifs habituels : quand on dissout ce sel dans des solutions d'iodure de potassium, l'azotate d'argent ne donne pas le précipité habituel d'iodure. Le sulfate d'argent ne donne ni le précipité ordinaire d'iodure d'argent, ni celui de sulfate de plomb ; mais il détermine toutefois un précipité cristallin, soluble dans l'eau.

Les sulfates alcalins ne précipitent pas le plomb, mais si on en met un excès, on a un dépôt d'iodure de plomb à cause de la décomposition du sel double par l'eau apportée par l'addition de la solution du réactif.

Le bichromate de potassium ne précipite pas le plomb de la solution.

L'hydrogène sulfuré donne à la longue un précipité rouge-brun soluble dans l'acide chlorhydrique ; après cette dissolution l'hydrogène sulfuré ne détermine plus aucun précipité.

Par contre le sulfhydrate d'ammoniaque précipite le plomb à l'état de sulfure.

CHAPITRE VII

Equilibres entre l'iodure de plomb, l'iodure d'ammonium et l'eau,

Les recherches sur les sels doubles d'iodure de plomb et d'iodure d'ammonium sont beaucoup moins nombreuses que celles concernant le sel potassique correspondant; en général, elles sont menées parallèlement.

Ditte ⁽¹⁾, après avoir longuement étudié les iodures de plomb et de potassium, ajoute que des phénomènes analogues se passent avec les iodures d'ammonium et de sodium. Il ne donne pas d'analyse de ces sels, mais les a certainement isolés puisqu'il en décrit les propriétés. Il attribue la formule $\text{PbI}_2, 2\text{NH}_4\text{I}, \text{H}_2\text{O}$ par analogie avec le sel potassique. Avant Ditte, Boullay ⁽²⁾ avait déjà signalé l'existence d'un iodure double de plomb et d'ammonium qu'il obtenait en versant de l'azotate de plomb dans une solution concentrée d'iodure d'ammonium. Field ⁽³⁾ n'a pas trouvé le sel décrit par Ditte; il en a isolé un autre : $3\text{PbI}_2, 4\text{NH}_4\text{I}$. Wells ⁽⁴⁾ et Johnston de leur côté n'ont trouvé qu'un seul composé : $\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Ces recherches sont confirmées par Herty ⁽⁵⁾ qui, en faisant varier toutes les conditions, n'a trouvé qu'un seul sel double $\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Mosnier ⁽⁶⁾ a préparé un nouveau composé $3\text{PbI}_2, 4\text{AzH}_4\text{I}, 6\text{H}_2\text{O}$ en ajoutant à une dissolution bouillante et concentrée

(1) DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, 24, 1881, p. 226 ou *C. R. Acad.*, t. XCII, p. 1343.

(2) BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, t. XXXIV, p. 366, 1827.

(3) FIELD, *Chem. Soc.*, t. LXIII, p. 540 ou *Chem. News*, t. LXVII, p. 157, 1893.

(4) WELLS, *Zeitschr. anorg. Chem.*, t. IV, p. 117, 1893.

(5) HERTY, *Am. Chem. Journ.*, 18, p. 290, 1896.

(6) MOSNIER, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 12, 1897, p. 374.

d'iodure d'ammonium, de l'iodure de plomb. Après la dissolution de l'iodure de plomb, la liqueur laisse déposer des aiguilles blanchâtres perdant leur eau à 105° . Laissés à l'air humide, les cristaux anhydres reprenaient leur eau de cristallisation. L'eau décomposait ce corps, et Mosnier a étudié cette décomposition à diverses températures.

Fonzes-Diacon ⁽¹⁾ a obtenu aussi le sel de Mosnier, 3PbI_2 , $4\text{NH}_4\text{I}$, $6\text{H}_2\text{O}$, en aiguilles appartenant au système clinorhombique.

J'ai étudié l'équilibre entre l'iodure de plomb, l'iodure d'ammonium et l'eau à 50° et à 20° .

Expériences faites à 50° .

1^o La phase solide : iodure de plomb :

Quand, dans les solutions saturées d'iodure de plomb, on introduit de l'iodure d'ammonium, la quantité d'iodure de plomb dissous varie très peu tant que la teneur en iodure alcalin ne dépasse pas 25 g. pour 100 g. de solution. Pour des concentrations supérieures, la solubilité de l'iodure de plomb croît énormément, atteint 16 g. 06 d'iodure de plomb pour le point singulier admettant comme phases solides le sel double PbI_2 , NH_4I , $2\text{H}_2\text{O}$ et NH_4I . Je n'ai trouvé que ce sel double en opérant à 50° . Il cristallise très facilement. L'eau le décompose avec dépôt d'iodure de plomb. Par la chaleur il perd son eau de cristallisation.

2^o Phase solide, iodure d'ammonium.

Quand, dans les solutions saturées en iodure d'ammonium, on introduit de l'iodure de plomb, la solubilité de ce sel n'est presque pas modifiée et le dépôt solide ne renferme aucune combinaison des deux sels.

(1) FONZES-DIACON, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1897, p. 346.

TABLEAU XIII

Mesures faites à 50°			
PbI ² en grammes dans 100 grammes de solution.	NH ⁴ I en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature des phases solides
0,17	0	1	PbI ²
0,14	6,13	1	PbI ²
0,15	9,91	1	PbI ²
0,29	13,47	2	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O + PbI ²
0,20	15,72	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
0,34	18,07	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
0,34	18,91	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
0,34	20,33	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
0,50	24,08	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
3,49	45,87	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
5,32	50,80	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
8,51	54,79	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
13,18	58,21	1	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O
16,06	61,35	2	PbI ² , NH ⁴ I, 2 H ² O + NH ⁴ I
9,88	61,95	1	NH ⁴ I
6,24	63,98	1	NH ⁴ I
0	66,46	1	NH ⁴ I

Le graphique traduisant ces résultats montre la formation

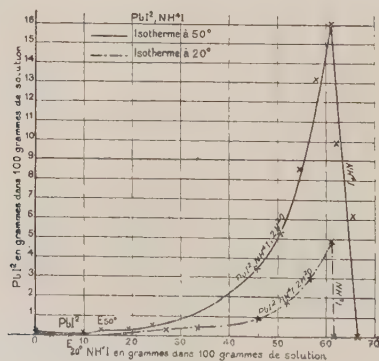


Fig. 15.

d'un composé dont la solubilité est bien plus grande que celle de l'iodure de plomb.

Expériences faites à 20°.

1° Phase solide : iodure de plomb.

Comme à 50°, il se produit dans les liqueurs saturées d'iodure de plomb, le sel double $\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$. Son apparition est caractérisée par un accroissement de la proportion de l'iodure de plomb dans la liqueur, ce sel étant très soluble en présence d'iodure d'ammonium. Ainsi pour les liqueurs saturées à la fois par rapport au sel double $\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$ et à l'iodure d'ammonium, 100 g. de solution contiennent 4 g. 90 d'iodure de plomb et 61 g. 10 d'iodure d'ammonium.

TABLEAU XIV

Mesures faites à 20°			
PbI_2 en grammes dans 100 grammes de solution	NH_4I en grammes dans 100 grammes de solution	Nombre des phases solides en présence	Nature de la phase solide
0,06	0	1	PbI_2
0,029	3,54	1	PbI_2
0,030	6,06	1	PbI_2
0,10	7,02	2	$\text{PbI}_2 + \text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0,21	7,63	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0,35	14,20	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0,20	14,50	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0,40	27,12	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0,39	33,34	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0,92	45,80	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
1,63	51,66	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
2,96	56,71	1	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
4,90	61,10	2	$\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$
0	61,72	1	$+ \text{NH}_4\text{I}$ NH_4I

2° Phase solide : iodure d'ammonium.

Dans le cas des solutions contenant un excès d'iodure d'ammonium, les solubilités ne varient presque pas par addition d'iodure de plomb, et le dépôt solide est constitué par de l'iodure d'ammonium pur.

L'isotherme à 20° montre un accroissement de solubilité de l'iodure de plomb, dès que ce sel double $\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$ apparaît dans la phase solide.

En résumé, je n'ai trouvé qu'un seul sel double d'iodure de plomb et d'iodure d'ammonium dans les conditions où je me suis placée. Il est possible qu'aux plus hautes températures d'autres sels doubles conformes aux descriptions des auteurs cités plus haut puissent prendre naissance, ces sels étant plus riches en iodure d'ammonium que celui que j'ai isolé.

CONCLUSIONS

J'ai déterminé entre la température ordinaire et 100° les diagrammes d'équilibre des systèmes suivants :



J'ai pu préparer deux sels doubles bien cristallisés : $2\text{PbCl}_2, \text{KCl}$ et $\text{PbCl}_2, \text{KCl}, 1/3\text{H}_2\text{O}$ dont les champs d'existence sont très étendus.



Ce système depuis la température ordinaire jusqu'à 75° ne m'a donné qu'un seul sel double $2\text{PbCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ bien défini. Au-dessus de 75°, à côté du sel précédent, il en apparaît un second, $\text{PbCl}_2, 2\text{NH}_4\text{Cl}$, qui existe en présence de solutions très concentrées de chlorure d'ammonium.



Ce système n'a révélé aucune combinaison entre les constituants.

4° $\text{PbCl}^2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$:

Ce système est caractérisé, comme le précédent, par un fort accroissement de la solubilité du chlorure de plomb sans apparition de composés solides définis.

J'ai étendu les recherches précédentes, pour faire la comparaison avec les systèmes $\text{KI} - \text{PbI}^2 - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{I} - \text{PbI}^2 - \text{H}_2\text{O}$. Les déterminations ont été faites entre la température ordinaire et 50° .

5° Système $\text{PbI}^2 - \text{KI} - \text{H}_2\text{O}$:

J'ai pu préparer le composé : $\text{PbI}^2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$. Son champ d'existence croît à mesure que la température s'élève. Dans ce composé l'iode et le plomb sont dissimulés à leurs actifs habituels.

6° Système $\text{PbI}^2 - \text{NH}_4\text{I} - \text{H}_2\text{O}$:

Je n'ai pu préparer qu'un seul composé $\text{PbI}^2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$. L'iode et le plomb y sont dissimulés comme dans le composé potassique correspondant.

Si on compare les actions des chlorures alcalins étudiés sur le chlorure de plomb en solution aqueuse, on remarque immédiatement que, du point de vue de la formation des sels doubles, ces chlorures se partagent en deux classes. Les chlorures de potassium et d'ammonium se comportent d'une manière analogue. Ils donnent avec le chlorure de plomb deux séries de sels doubles. La série la moins riche en sel alcalin répond à la formule générale $2\text{PbCl}^2, \text{MCl}$, M représentant le radical alcalin.

Les sels doubles de la deuxième série n'ont pas la même composition. Celui que donne le potassium résulte de l'union de molécule à molécule ; celui que donne l'ammonium résulte de l'union d'une molécule de chlorure de plomb avec deux molécules de chlorure d'ammonium. De plus, le sel d'ammonium de cette série n'apparaît qu'au-dessus de 75° , tandis que le sel correspondant de potassium existe à des températures plus basses. Cependant, le sel $\text{PbCl}^2, 2\text{KCl}$, dont la composition correspond à celle du sel d'ammonium, a pu

être obtenu par voie sèche. Ainsi, les produits résultant de l'action du chlorure de potassium ou du chlorure d'ammonium sur le chlorure de plomb ont une composition identique, encore qu'ils se forment dans des conditions différentes.

Les chlorures de sodium et de lithium s'écartent totalement des chlorures de potassium et d'ammonium dans leur action sur le chlorure de plomb. Ni l'un ni l'autre ne donnent de composés d'addition isolables par les moyens que j'ai mis en œuvre. Mais la solubilité du chlorure de plomb croît énormément dans les solutions concentrées de ces sels, ce qui rend plausible l'hypothèse de la formation de complexes en solution.

Après avoir étudié l'action des chlorures, j'ai examiné comparativement celle de l'iodure de potassium et celle de l'iodure d'ammonium sur l'iodure de plomb. J'ai obtenu un composé d'iodure de plomb et d'iodure de potassium : $\text{PbI}_2, \text{KI}, 2\text{H}_2\text{O}$. Le plomb et l'iodure s'y trouvent presque totalement dissimulés à leurs réactifs ordinaires.

De même, l'iodure d'ammonium ne m'a donné qu'un seul composé $\text{PbI}_2, \text{NH}_4\text{I}, 2\text{H}_2\text{O}$ jouissant de propriétés de dissimulation analogues à celles des composés potassiques. Ainsi, les composés formés par les chlorures et les iodures ne présentent pas des caractères analytiques analogues. Les chlorures alcalins ne donnent avec le chlorure de plomb que des sels doubles où les composants conservent leurs caractères analytiques habituels. L'iodure de plomb forme avec les iodures de potassium et d'ammonium des complexes où l'iode et le plomb sont plus ou moins dissimulés à leurs réactifs.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Analyse thermique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 janvier 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

SORTI DES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE BARNÉOUD
== A LAVAL ==

